

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE D'INGÉNIEUR-DOCTEUR

PAR

Francis MAHIEUX

Ingénieur E.N.S.C.P.

1^{re} THÈSE. — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES GAZ
DANS LE VERRE

2^e THÈSE. — EFFETS DES RADIATIONS NUCLÉAIRES
SUR LE VERRE

Soutenues le 14 février 1956 devant la Commission d'examen.

M. G. RIBAUD

Président

MM. E. DARMOIS

P. LAFFITTE

I. PEYCHES

} *Examineurs.*

Edité par "VERRES ET RÉFRACTAIRES"

34, Rue Michel-Ange — PARIS 16^e

1957

FACULTE DES SCIENCES DE L'UNIVERSITE DE PARIS

- PROFESSEURS -

Doyen J. PERES

G. JULIA	T. Anal.sup.& Alg.sup.	DE CUGNAC	Biologie végétale (P.C.B.)
E. DARMOIS	T Enseign. de Physique	Mle CAUCHOIS	T Chimie physique
FOCH	T Méc.phys. et expériment.	THELLIER	T Physique du Globe
PAUTHENIER	T Electrotechnique gle	L'HERITIER	T Génétique
PRENANT	T Anatomie & Histol.comp.	GRIVET	T Radioélectricité
DE BROGLIE	T Théories physiques	PONCIN	T Mécanique des fluides
GARNIER	T Géométrie supérieure	THIRY	T Mécanique appliquée
PERES	T Mécanique des fluides & appl.	DUBREIL	T Arith.& théor. des nombres
LAUGIER	T Physiologie générale	QUELET	T Chimie organique
M. CURIE	T Physique (P.C.B.)	CAGNIARD	T Géophysique appliquée
BARRABE	T Geol.struct.& Géol.appl.	CHAMPETIER	T Chimie macromoléculaire
G. DARMOIS	T Calc.des prob.& Phys. Math.	CUVILLIER	T Géol.struct.& Géol.appl
J. BOUCART	T Géogr.Phys.& Géol.dynam.	JUNG	T Pétrographie
PLANTEFOL	T Botanique	TRILLAT	T Microscopie et dif- fraction électronique
GRASSE	T Evol. des êtres organis.	WIEMANN	T Chimie organ.structur.
PREVOST	T Chimie organique	JACQUINOT	T Spectr.et Phys.céleste
BOULIGAND	T Appl.de l'anal.à la géom.	VASSY	Physique de l'atmosph.
CHAUDRON	T Chimie appliquée	DESTOUCHES	Théories physiques
WYART	T Minéralogie	M. PRUVOST	T Géologie
TEISSIER	T Zoologie	AMIEL	T Chimie (P.C.B.)
MANGENOT	T Biologie végétale	HOCART	T Minéralogie
P. AUGER	T Physique quant.& relat.	J.P.MATHIEU	T Physique (P.C.B.)
MONNIER	T Physiol.des fonctions	COUTEAUX	T Biologie anim.(PCB)
PIVETEAU	T Géologie	MAY	Biologie anim.(PCB)
ROCARD	T Physique (E.N.S.)	CHOQUET	T Calc.diff.& Intégral
H.CARTAN	T Mathématiques (E.N.S.)	FELDMANN	Biologie (P.C.B.)
LAFFITTE	T Chimie générale	GUINIER	T Physique (P.C.B.)
FAVARD	T Mécanique générale	JOST	T Biologie (P.C.B.)
COULOMB	T Physique du globe	FORTET	T Calc.des probabilités
Mle COUSIN	T Biologie animal(P.C.B)	SCHWARTZ	T Méth.mathém.de la phys.
CHRETIEN	T Chimie minérale	CHOUARD	T Physiologie végétale
P. DRACH	T Zoologie	MALAVARD	T Aviation
KASTLER	T Physique	BRELOT	T Calcul différentiel
EPHRUSSI	T Génétique	NORMANT	T Chimie (P.C.B.)
WURMSER	T Biol.Physico-chimique	BENARD	T Chimie (P.C.B.)
RIVIERE	T Géologie (S.P.C.N)	BUVAT	T Botanique (E.N.S.)
CAUTHERET	T Biologie végétale (PCB)	DUGUE	T Statistiques mathémat.
LUCAS	T Recherches physiques	GELOSO	Chimie (S.P.C.N.)
A. THOMAS	T Biologie cellulaire	SOULAIRAC	T Psychophysiologie
ARNULF	T Optique appliquée	ULRICH	T Physiologie végétale
M. MORAND	T Physique	MARECHAL	T Optique théor.et appl.
SOLEILLET	T Physique	KIRRM/NN	T Théories chimiques
FORTIER	T Méc.expér.des fluides	CHL.DEFAUD	Botanique
DANJON	T Astronomie	DESTRIAU	Physique (M.P.C.)
FROMAGEOT	T Chimie biologique	Mle LE BRETON	Physiologie générale
LAPORTE	T Phys.génér.et radioact.	SALEM	Mathématiques générales
JANET	T Méc.anla.& Méc.céleste	LELONG	T Mathématiques générales
PETIT	T Biologie maritime	DEVILLERS	Anat.& Histol.comp.
QUENEY	T Météor.& Dyn.atmosphér.	EHRESMANN	Topologie Algébrique
GALLIEN	T Embryologie	FRANCON	Physique (M.P.C.)
EICHHORN	T Biologie Végétale (PCB)	GODENENT	Mathématiques (M.P.C.)
GLANGEAUD	Géographie phys.& Géol. dyn.	PISOT	Calcul des probabilités
ROCH (E)	Géologie	SCHATZMANN	Astrophysique
TERMIER	Paléontol.stratigraph.	ZAMANSKY	Mathématiques Générales

Secrétaire Général ... C. MONIER

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE D'INGÉNIEUR-DOCTEUR

PAR

Francis MAHIEUX

Ingénieur E.N.S.C.P.

1^{re} THÈSE. — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES GAZ
DANS LE VERRE

2^e THÈSE. — EFFETS DES RADIATIONS NUCLÉAIRES
SUR LE VERRE

Soutenues le 14 février 1956 devant la Commission d'examen.

M. G. RIBAUD *Président*

MM. E. DARMOIS
P. LAFFITTE
I. PEYCHES

} *Examineurs.*

Edité par "VERRES ET RÉFRACTAIRES"

34, Rue Michel-Ange — PARIS 16^e



A MES MAITRES

A MA FEMME



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552423_0016

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES GAZ DANS LE VERRE

par **Francis Mahieux**, Ingénieur-Docteur,
Ingénieur à la Compagnie de Saint-Gobain.

RÉSUMÉ

Dans ces deux premiers chapitres de son étude (qui doit en comporter cinq), l'auteur, à la lumière d'une bibliographie récente, fait d'abord le point des connaissances actuellement acquises concernant l'origine et le comportement des gaz dans le verre, ainsi que la naissance et le grossissement des bulles.

Le deuxième chapitre est entièrement consacré à la description des méthodes expérimentales utilisées et en particulier de la technique d'analyse par traceurs radioactifs employée pour l'analyse quantitative des gaz retenus lors de l'élaboration du verre ou absorbés à partir de l'atmosphère.

*
* *

INTRODUCTION

L'apparition de bulles gazeuses dans le verre en fusion a été observée depuis l'antiquité. C'est qu'en effet l'élimination des bulles constitue la partie la plus longue et la plus difficile de l'élaboration du verre : l'affinage. En France, dès 1758, le maître verrier Bosc d'Antic présentait à l'Académie des Sciences un « mémoire sur la cause des bulles qui se trouvent dans le verre ».

Cependant les études de caractère scientifique concernant l'affinage sont assez récentes. La première recherche sur les « gaz dissous » fut faite en 1920 aux États-Unis. Elle fut reprise et développée ensuite, entre autres, par l'école verrière allemande autour de 1927-1930. Un peu partout de nombreuses observations se sont accumulées, sans coordination et parfois contradictoires.

Un premier travail de synthèse et d'organisation critique des faits devait être recherché.

Le verre est élaboré à partir de matières premières libérant des gaz lors du chauffage. Il en retient une partie. D'autre part, il en absorbe provenant de l'atmosphère des fours. Il est donc utile de connaître l'origine principale des gaz dans le verre et de préciser la nature de ce double mécanisme.

Des mesures d'absorption de gaz à haute pres-

sion ont été effectuées, mais il n'existait pas jusqu'à présent de méthode convenable pour les mesures à la pression atmosphérique, particulièrement pour le gaz carbonique. Or, dans la pratique, toutes les fusions sont faites à la pression atmosphérique ou les résultats font défaut.

Enfin, si des travaux importants ont été consacrés à l'élimination des bulles, on connaît beaucoup moins les processus de naissance et de formation des bulles dans le verre. Par ailleurs, certaines des mesures d'absorption que nous avons faites conduisent à des hypothèses sur ces mécanismes. Il nous a donc paru intéressant également de chercher un recoupement à ces interprétations en observant de manière comparative les conditions du bullage pour les différents verres étudiés. L'ensemble de notre travail tend à répondre à ces différentes questions.

Nous devons à M. le Professeur Ribaud, dont l'enseignement et les conseils nous ont été précieux, toute notre gratitude. Les essais ont été exécutés au Centre de Recherches des Glaceries de la Compagnie de Saint-Gobain, Chauny et Cirey. Cette possibilité est due à la décision et à l'appui constant de son directeur, M. Peychès, auquel nous sommes particulièrement obligé.

Enfin notre reconnaissance va à tous ceux de

ce Centre qui nous ont aidé moralement ou matériellement, et spécialement à M. Acloque, chef du Laboratoire de recherches fondamentales.

CHAPITRE I

MISE AU POINT SUCCINCTE DES CONNAISSANCES SUR L'ORIGINE ET LE COMPORTEMENT DES GAZ DANS LE VERRE

Après les premiers travaux démontrant l'existence dans un verre affiné de gaz « dissous », les recherches se sont développées parallèlement, et sur les gaz « dissous » dans le verre, et sur les gaz libres contenus dans les bulles. Enfin plus récemment on a cherché à préciser les conditions de naissance des bulles dans le verre (*).

1) Gaz dans les bulles et gaz extraits du verre.

Dès 1920, Washburn, Footitt et Bunting (2) ont « démontré » qu'un verre affiné, c'est-à-dire exempt de bulles, pouvait encore libérer des gaz par extraction sous vide. L'analyse de ces gaz, qu'ils supposent « dissous », correspond qualitativement aux gaz libérés par les matières premières et à l'oxygène de l'air.

Dans une série de travaux très connus, Salmang et Becker (3) (4) (5) ont précisé, par extraction sous vide et dosage des gaz extraits, les teneurs en vapeur d'eau, gaz carbonique, oxygène et anhydride sulfurique de différents verres finis. Ils trouvèrent dans les verres carbonatés une proportion de CO_2 de l'ordre de 0,01 % en poids, soit 0,05 cm^3/g ; H_2O jusqu'à 0,05 % en poids, correspondant à 0,65 cm^3/g et une plus petite quantité d'oxygène. La teneur en gaz des verres sulfatés s'est avérée beaucoup plus grande. On a trouvé pour CO_2 jusqu'à 0,02 % en poids (0,01 cm^3/g); pour SO_3 : 0,3 % en poids (0,9 cm^3/g), et en outre pour O_2 jusqu'à 0,06 % en poids (0,4 cm^3/g), et pour H_2O 0,04 % en poids (0,5 cm^3/g).

Puis Dalton (5) a analysé les gaz extraits d'un verre type Pyrex refondu à 1400° C sous vide poussé. De même Hahner, Voigt et Finn (7) pour des verres d'optique. Enfin en 1941 Shadduck et Van Zee (8) ont apporté à la méthode d'extraction sous vide ses derniers perfectionnements (**). Ces

(*) Un document bibliographique très récent sur « l'affinage » (1) nous a conduit à réduire notre exposé à ce qui est utile à la compréhension de notre travail et aux points qui nécessitent un développement nouveau particulier.

Nota. — Les références bibliographiques seront données en fin d'étude.

(**) Nous avons donné, dans le tableau I, une récapitulation de tous ces résultats, empruntés à une publication de Weyl et Pincus (35).

auteurs ont étudié le verre à la sortie du dog-house et du canal d'alimentation des feeders; les teneurs en gaz y sont pratiquement égales. La teneur en gaz ne changerait donc pas durant toute la traversée de la cuve, pendant le processus de fusion et d'affinage. On n'avait pas trouvé d'explication de ces faits.

Dans le même travail, Shadduck et Van Zee ont analysé les gaz dans des bulles (étirées en capillaires). Ils trouvent les mêmes gaz que précédemment, à savoir : H_2O , SO_3 ou SO_2 , CO_2 , O_2 et des traces d'autres gaz, mais dans des proportions différentes (tableau I).

Il en est de même pour les analyses de bulles, dont un grand nombre ont été publiées sans qu'on puisse en déduire d'autres lois générales que cette correspondance qualitative (10) (11). La question des relations entre les gaz retenus dans le verre et les gaz libérés dans les bulles est à peine abordée. Un article de Glasshütte (19) conclut seulement qu'il n'y a aucune relation entre la « quantité » de « gaz » présents dans le verre et le « nombre » de bulles.

Toutefois, R.K. Day (12) dans un travail de synthèse remarque par exemple que les gaz CO_2 et H_2O sont plus « solubles » que CO et H_2 ; ces deux derniers devraient donc tendre à former plus de bulles. Mais le « degré » de solubilité des gaz dans le verre n'est pas le seul facteur, les diverses réactions qui peuvent s'y produire sont certainement plus importantes. Ainsi, Slaviansky et Krestnikova (13) étudiant l'effet des affinants sur la teneur en gaz des bulles d'un verre (verre à vitre) trouvent que la proportion de gaz est de 80 à 100 % de CO_2 sans affinant. Affiné à (As_2O_3 - Sb_2O_3) les gaz des bulles se répartissent en 30-45 % d' O_2 et 70-55 % CO_2 .

Avec As_2O_3 } + NaNO_3 , la proportion passe à
 Sb_2O_3 } 80-90 % d' O_2 .

2) Origine, forme d'existence et comportement des gaz dans le verre.

L'élaboration d'un verre comporte en gros quatre phases successives qui se chevauchent plus ou moins. L'enfournement des matières premières, leur début de fusion et les dissociations thermiques qui s'y produisent sont souvent désignés du terme, en partie impropre, de « frittage ». Cette première phase, rapide, bouillonnante, de la fusion est la « fusion primaire ».

Puis la plus grande partie de la silice cristalline est, plus lentement, disloquée et digérée : c'est la fusion proprement dite.

Il reste, dans la masse vitreuse formée, des bulles (désignées selon leur grosseur et leur aspect de

TABLEAU I
TENEUR EN GAZ DE DIFFÉRENTS VERRES
A. — Analyses de Wasburn, Footitt et Bunting (2).

Type de verre	Vol. % (du verre) dans les conditions normales de T° et de pression				Poids en % (du verre)			
	O ₂	CO ₂	N ₂	Total	O ₂	CO ₂	N ₂	Total
Flint au baryum 1	83	27	1	110	0,035	0,011		0,046
— 2	36	12	1	48	0,015	0,0045		0,020
Flint léger	4,5	10	3	18	0,045	0,014	0,0025	0,021
Borosilicate	6	5	6	17	0,0036	0,0035	0,0031	0,010

B. — Valeurs moyennes tirées des résultats de Salmang et Becker (3) (4) (5).

Type de verre	Volume de gaz en cm ³					A partir d'un échantillon de verre de :
	O ₂	CO ₂	SO ₂	H ₂ O	Total	
Verre creux	0,07	0,5	—	2,5*	0,8	10 g
Verre au carbonate	0,38	0,6	—	5,0	1,5	10 g
— sulfate	3,5	0,8	7,0	—	12,4	5 g
Borosilicate au baryum	14,2	22,7	—	4,3	37,5	10 g
Crown au baryum	4,6	1,1	—	6,1	7,1	20 g
Flint extra dense	4,0	0,4	—	5,0	4,5	30 g
Flint dense	1,1	0,4	—	3,9	1,6	30 g
Flint dense (plus 3 % CeO ₂)	3,8	0,6	—	6,3	4,5	30 g

(*) Correspond à 0,02 % en poids.

C. — Analyses de Dalton (6).

Type de verre	Composition des gaz en % à partir d'un échantillon de verre de 1 g				Volume de gaz en cm ³
	O ₂	CO ₂	SO ₂	H ₂ O	
Verre au baryum (optique)	41	37	—	22	0,71
— sodo-calcique (bout. de lait)	11	3	34	51	0,93
— au borosilicate (résistant à la chaleur	3,5	4,5	—	92	0,40
— sodo-calcique (ampoules électriques)	13	7	36	44	0,90
— au borosilicate (résistant à la chaleur	7	4	0,3	89	0,36
— au borosilicate (ampoules électriques)	3,5	3	2,5	94	0,74
— au plomb (enseignes lumineuses)	54	7	8	39	0,70
— sodo-calciques (expériment.)	64	8	10	28	1,41
— borosilicate (résistant à la chaleur)	3	4	2	93	0,44

D. — Valeurs moyennes tirées des résultats de Hahner, Voigt et Finn (7).

Type de verre	Gaz en cm ³ pour 100 g de verre		
	O ₂ + Rés.	CO ₂ + SO ₂	H ₂ O
Crown au borosilicate A	0,2	0,1	49
— — B	0	0	29
— léger au baryum A	1,0	0	20
— — B	1,2	0,7	21
— — C	1,1	0,1	17
— — A	1,7	4,0	33
— — B	5,4	4,1	38
Verre à vitre A	10,2	43,1	16
— — B	17,1	17,0	28
— — C	32,5	26,6	22
— — D	22,2	51,2	26
— — E	7,9	40,2	32
— — F	3,3	40,4	26
— sodo-calcique pour tube	3,0	14,0	33

TABLEAU I (fin)

E. — Analyses de Shaddock et Van Zee (8).

	En cm ³ de gaz (conditions normales) pour 1 g de verre									
	H ₂ O	SO ₃	CO ₂	C ₂ H ₂	SIF ₄ BF ₃	O ₂	CO	H ₂	R	Total
Flint, n° 1	0,485	0,443	0,031			0,164			0,001	1,124
— n° 2	0,269	0,442	0,033			0,171			0,000	0,885
— spécial, n° 3 (contient bore et fluor)	0,216	0,033			0,504	0,000			0,011	0,764
— spécial, n° 3 (teneur en fluor supérieure au précédent)	0,138	0,025			1,093	0,001	0,004		0,011	1,272
— n° 4 (au dog-house)	0,272	0,460	0,024			0,165			0,001	0,922
— n° 4 (en sortie de four) ..	0,343	0,465	0,019			0,170			0,002	0,999
— n° 5 (au dog-house)	0,361	0,257	0,015			0,149			0,002	0,784
— n° 5 (en sortie de four) ..	0,368	0,268	0,013			0,166			0,001	0,816
— n° 6, moyenne	0,520	0,554	0,034			0,225			0,004	1,339
— (fondu dans un four électrique de laboratoire) ..	0,148	0,747	0,021			0,330			0,003	1,250
Verre à bouteille (1 307° à tombée de goutte)	0,033	0,000	0,001			0,008	0,011	0,217	0,003	0,273
Verre à bouteille (1 100° à tombée de goutte)	0,270	0,007	0,003	0,001		0,001	0,002	0,032	0,004	0,320

noms divers : points, puces, cendrée, bouillons, etc.), des pierres et des fils. L'opération d'homogénéisation et d'élimination le plus poussée possible de ces derniers défauts est appelée l'affinage, réalisé en général à plus haute température. Enfin le refroidissement jusqu'aux températures de travail qui suit cette phase de surchauffe est désigné sous le nom de braise.

L'origine des gaz extraits du verre peut être double : ceux-ci peuvent provenir soit des matières premières, soit de l'atmosphère du four. Les matières premières introduiraient dans le verre certains de leurs composés, ou certains gaz occlus dans les poudres initiales. Telle est l'opinion de Salmang et Becker (3) (4) (5). Ils ont conclu que des gaz comme l'azote, l'oxygène, le gaz carbonique ne sont plus solubles dans un verre une fois élaboré. Un verre exempt initialement de gaz n'en dissoudrait donc pas. Ils estiment que la vapeur d'eau, par contre, est soluble : elle pourrait être absorbée à partir de l'atmosphère du four.

Mais d'autres travaux ont montré nettement que les verres pouvaient absorber certains de ces gaz. Ainsi l'analyse de bulles de verres d'optique, riches en baryum (9), révèle la présence de CO₂ alors que les matières premières n'en contenaient pas. Les auteurs admettent que ces bulles ont été formées par des gaz absorbés par le verre en provenance de l'atmosphère du four.

Jebsen Marwedel donne des indications sur l'influence de l'atmosphère du four sur la teneur du verre en SO₃ (14). Enfin Weyl et Mottig (15) (16) ont dissous, sous pressions élevées, du gaz carbonique et de l'oxygène dans le verre en fusion. Weyl constate pour CO₂ que de 1 050° C à 1 400° C

la proportion de CO₂ fixé (sous 780 atmosphères) décroît lorsque la température croît. La quantité de CO₂ fixé croît, toutes conditions égales d'ailleurs, avec la teneur en Na₂O du verre.

Il interprète ces faits comme correspondant à des équilibres : mais on ne peut déduire de ces résultats aucune indication sur l'absorption à la pression atmosphérique.

Les auteurs de la plupart de ces travaux, mais spécialement Salmang et Becker, ont admis que les gaz fixés dans le verre s'y trouvent à l'état « combiné ». Ce serait là leur forme stable d'existence.

Ces auteurs admettent que la vapeur d'eau pourrait se décomposer dans chaque verre en donnant un groupe OH⁻ selon Na₂O + H₂O → 2 Na-OH, où les groupes OH⁻ sont liés aux ions Na⁺. Les travaux de Harrison (17) et de Foex (18) sur les courbes de transmission I.R. des verres siliciques et de la silice, où l'eau serait responsable de la bande d'absorption vers 2,8 à 3 μ, conduisent par contre à penser qu'elle est aussi liée à la silice.

Dietzel entre autres (19) a souligné que l'oxygène était retenu dans le verre lorsqu'il y existe des ions métalliques (Fe²⁺; Mn²⁺, etc.) susceptibles de le lier chimiquement.

Mais selon les circonstances, ces « gaz » (on voit que le terme de « gaz » toujours utilisé est impropre puisqu'en fait il s'agit en général d'ions (OH⁻, H⁺ ou O²⁻ dans le verre) peuvent être déplacés de cette forme stable à l'état de « gaz libres » où ils peuvent former des bulles.

De nombreuses réactions que nous ne détaillerons pas peuvent libérer des gaz dans le verre :

D'abord toutes les *dissociations thermiques*. On ne semble pas s'être occupé de la forme précise sous laquelle peuvent exister dans le verre des « gaz » tels que CO_2 ou SO_3 . Il est convenable de les considérer comme participant de sels dissous, tels que Na_2CO_3 , BaCO_3 , Na_2SO_4 , etc. Développant d'anciennes études, les récents travaux de l'école de Darmois (20) incitent à penser que les sels dissous existent dans les solvants ignés à l'état d'ions. Nous reviendrons ultérieurement sur cette question dans la discussion.

Ces sels dissous peuvent soit se dissocier sous l'effet de variations de température et de pression, soit donner des réactions au contact d'autres sels dissous, ou d'hétérogénéités (grains de silice). D'autant que la proportion est considérable de gaz qui peut être extrait d'un verre (jusqu'à 2 à 3 fois son volume dans les conditions normales). Le verre serait « sursaturé » en gaz. Comme preuve de cette « sursaturation » Loeffler (1, p. 84) rappelle que l'on peut provoquer un dégagement gazeux en répandant des corps à surface rugueuse sur le verre en fusion.

De nombreuses autres réactions sont encore possibles; par exemple, formation d'oxygène par des mécanismes d'oxydo-réduction; formation de CO ou CO_2 par la présence de carbone dans le fer, lui-même introduit par les réfractaires ou les matières premières; formation de SO_3 lors d'une mise en contact de sulfures et sulfates dans le verre.

On peut déduire de toutes ces considérations une classification pratique de ces divers gaz. Un premier groupe principal comprend les gaz susceptibles de se « combiner » dans le verre : SO_3 , SO_2 , CO_2 , O_2 , H_2O . Les gaz SO_3 et CO_2 y seraient à l'état de sels dissous et O_2 serait à l'état d'ion fixé à certains oxydes. H_2O serait ionisé en HO^- et H^+ . Un deuxième groupe, moins important, rassemblerait les gaz ne se « combinant » pas au verre : soit N_2 , soit les gaz réducteurs : CO, H_2 , C_2H_2 , etc. Certains travaux donnant pour l'hydrogène une assez forte « solubilité » (21) pourraient inciter à le mettre à part dans ce deuxième groupe.

3) Naissance et grossissement des bulles.

Les gaz, malgré le volume considérable qu'on peut extraire du verre, ne sont gênants pour les praticiens verriers que par les bulles qu'ils créent. Or si la totalité du gaz (1 à 3 cm^3) existant dans 1 cm^3 de verre déjà affiné pouvait exister sous forme de bulles, elle pourrait fournir de l'ordre de :

2 000 à 6 000 bulles de 1 mm de diamètre;
20 000 à 60 000 bulles de 1/2 mm de diamètre;
2 millions à 6 millions de bulles de 0,1 mm de diamètre.

Ces chiffres n'ont d'intérêt que pour montrer que la quantité de gaz « potentiels » restant dans un verre affiné susceptible de fournir des bulles est très grande par rapport au nombre de bulles effectivement formées. Pratiquement donc, les bulles ne véhiculent qu'une très faible partie du gaz « en réserve » dans le verre.

Il convient maintenant d'étudier rapidement la naissance, le développement et l'élimination des bulles.

a) Naissance des bulles.

La formation d'une bulle implique la création de nouvelles surfaces à l'intérieur du verre. Dietzel (1, p. 86) considère que la structure du verre est alors brisée pour créer cette nouvelle surface, ce qui entraînerait, au niveau atomique, la rupture d'un grand nombre de liaisons Si - O - Si. Selon un calcul de Smekal (1, p. 85), la résistance moléculaire à la rupture, aux températures ordinaires, serait de 1 000 kg/mm^2 , soit 100 000 atmosphères. Ce nombre serait approximativement encore valable pour des températures de 1 000° à 1 500° C.

Dietzel en déduit qu'un gaz qui se dégage n'est pas soluble à l'état libre dans le verre; mais qu'il doit y rester « lié » dans le réseau jusqu'à ce qu'il en sorte par diffusion, ou bien jusqu'à ce que la pression gazeuse s'élève à un point tel que le gaz puisse détruire la structure du verre et former une nouvelle surface interne, c'est-à-dire une bulle. Ceci implique alors que ces pressions gazeuses considérables susmentionnées puissent y exister effectivement.

Des mesures de tension électrique sur des verres en fusion ont conduit Csaki et Dietzel (22), par extrapolation, à conclure pour l'oxygène à l'existence de pressions de même ordre.

Il en résulterait donc une possibilité de bullage spontané dans la masse vitreuse à chaque fois que ces hautes pressions pourraient se réaliser; par exemple à proximité d'électrodes (22).

Par contre Loeffler (1, p. 86) remarque que, pour la formation de bulles dans un liquide quelconque, une rupture de la structure doit également se produire. Or Weyl et Marboe (19) ont déjà indiqué que la rupture de la cohésion de la structure de l'eau (c'est-à-dire la formation de bulles) avait lieu pour des vides beaucoup plus faibles que le vide théorique correspondant à la valeur de la cohésion structurale calculée théoriquement.

Weyl et Marboe (19) tendent à développer, avec des concepts modernes, les idées de Tomlinson sur l'hydrophobicité des surfaces génératrices de bulles. Ils proposent une interprétation chimique, structurale, de la naissance des microcavités aux interfaces, à partir de la nature des liaisons chi-

miques plus ou moins fortes qui peuvent y prendre naissance. C'est l'approche d'une conception, au niveau atomique, des effets d'adhérence et de tension superficielle. Ces auteurs partent de la constatation que l'existence, dans un liquide, de grains ne suffit pas à y engendrer des bulles dans certaines conditions, mais que les facteurs de « force des liaisons chimiques » à l'interface et de « rigidité » d'une des faces sont les plus importants.

Day (23) estime qu'il n'y aura de formation de bulles dans le verre qu'en présence d'hétérogénéité, terme pris dans son sens le plus large allant jusqu'aux « défauts de réseau ». Une bulle ne pourrait naître en milieu parfaitement homogène; la surpression Δp due aux forces de tension superficielle du verre (σ) à la surface d'une bulle s'écrit en effet $\Delta p = \frac{2\sigma}{r}$ où il apparaît que Δp tend vers l'infini lorsque le rayon r tend vers zéro.

Certaines de ces hétérogénéités ont été très étudiées au microscope par Jebsen-Marwedel (24) (25) : on peut signaler la présence dans le verre fondu de phases cristallines ou de stries et les cas nombreux de bulles dues à la proximité des parois réfractaires.

Des théories et travaux récents sur la naissance des bulles dans les liquides permettent de préciser ces idées. Certaines (26), à partir de considérations thermodynamiques de potentiel chimique, tendent à fixer les conditions de naissance des bulles. La tension superficielle liquide/gaz aurait une grande influence sur le nombre de « noyaux » susceptibles de se développer en bulles par cm^3 du liquide et par seconde. Ainsi ce « taux de naissance » des bulles serait très sensible à de légères variations de la tension superficielle, les autres facteurs étant les niveaux d'énergie (fait de structure), la température et la pression.

D'autres travaux (27) développent d'une façon nouvelle les premières équations de Lord Rayleigh (28) relatives à la régression d'une cavité dans un liquide incompressible et non visqueux. Elles ne sont pas directement transposables au verre, où la viscosité joue un rôle non négligeable. À l'inverse de l'équation initiale de Lord Rayleigh, elles expriment le gonflement d'une bulle de vapeur dans un liquide pur surchauffé : et la pression de vapeur saturante à la température considérée est la pression initiale à partir de laquelle se développent les « noyaux ». Ces noyaux sont des « trous » dans la structure du liquide, de dimensions suffisantes pour que la pression de vapeur libérée puisse les agrandir à la dimension de bulles. Or il est vraisemblable que le verre, à cause de sa structure irrégulière, comprend aussi de tels « trous ». D'autant que des mesures de diffusion ont déjà

conduit Barrer (29) à l'hypothèse de cavités dans la silice vitreuse.

Le rôle des hétérogénéités peut être multiple pour influencer la naissance des bulles. Les hétérogénéités physiques (cristallisation par exemple) peuvent favoriser la formation de ces « trous », nécessaires à la genèse de la bulle. Elles peuvent, avec les hétérogénéités chimiques également, susciter des réactions, des dissociations, et partant fournir des gaz libres. Ces réactions ne pourraient libérer leur gaz qu'en présence de tels trous.

Ainsi deux conditions seraient nécessaires à la formation de bulles : existence de cavités initiales et libération de gaz, toutes deux favorisées par la présence d'hétérogénéités.

b) Gonflement des bulles.

Les auteurs cités dans le paragraphe précédent ont également trouvé que la vitesse de gonflement à partir de la cavité primaire (jusqu'à la grosseur d'une micro-bulle ($d \approx 0,1$ mm) est très rapide, pratiquement instantanée. Ensuite la bulle gonfle par diffusion du gaz environnant jusqu'à sa surface, et désorption dans l'atmosphère interne de celle-ci. Ce processus de diffusion sera évidemment très lent car la viscosité des verres est élevée. *A la surface de la bulle, il y aura absorption désorption de gaz comme à une surface quelconque de verre en contact avec une atmosphère à la pression ordinaire.* En effet, la pression p à l'intérieur d'une bulle en équilibre avec le milieu du verre environnant est donnée par la relation :

$$p = p_0 + H \rho g + \frac{2\sigma}{r},$$

où ρ est la densité du verre;

p_0 la pression atmosphérique;

H la hauteur en cm du bain au-dessus de la bulle;

σ la tension superficielle verre/gaz (en ordre de grandeur = 300 dynes);

g l'accélération de la pesanteur (GGS).

Or les facteurs H , ρ , g , à un mètre de profondeur et $\frac{2\sigma}{r}$ pour de petites bulles de 10^{-3} cm de diamètre, sont respectivement de l'ordre de 0,2 et 0,6 atmosphère : la pression, dans une bulle stable dans le bain de verre, varie en gros entre 1 et 2 atmosphères.

On calcule aussi en appliquant la loi des gaz parfaits au gaz de la bulle entre deux températures, par exemple 700° et 1 400°, que l'augmentation de diamètre qui résulte de cette augmentation de température n'est que de 20 %.

C'est donc surtout la diffusion et les conditions d'absorption qui régleront la vitesse de gonflement des bulles. Enfin il est intéressant d'avoir présent à l'esprit le tableau de la surpression Δp dans la bulle due à la tension superficielle verre/air

$$\left(\Delta p = \frac{2\sigma}{r}\right).$$

TABLEAU II
1 atmosphère $\simeq 10^6$ dynes/cm²

r	0,1 cm	0,01 cm	0,001	6 μ	1 μ	100 Å	20 Å
Atmo- sphère Δp	0,006	0,06	0,6	1	6	600	3000

On peut remarquer que, sous des pressions de plusieurs centaines d'atmosphères (soit pour une cavité de rayon $r = 100$ Å) les travaux cités de Weyl (15) montrent que CO₂, entre autres, est assez largement absorbé dans le verre en fusion. D'autre part pour que des « trous » (que nous supposerons pour la simplicité de l'exposé de rayon $r = 100$ Å) puissent gonfler, il faut que les gaz soient libérés sous des pressions initiales supérieures à 600 atmosphères. Par contre, si les pressions initiales sont plus faibles, puisque les « trous » gonflent en bulles, c'est que les dimensions initiales de ces trous sont supérieures au rayon $r = 100$ Å.

D'autre part, si, par accident, des bulles sont réduites à cette dimension ($r = 100$ Å), les gaz qu'elles contiennent pourront donc être réabsorbés. Cette dimension aurait le caractère d'une « dimension critique » au dessous de laquelle les bulles disparaissent. Il est équivalent de constater un « diamètre minimum » au dessous duquel on n'observerait pas de bulle.

Gelhoff, Kalsing et Thomas (30), dans une étude importante sur les agents chimiques d'affinage, estiment que le gonflement des bulles est lié à leur atmosphère interne. La pression partielle y régnant pour chaque gaz règle la désorption du gaz correspondant. Ils soulignent également l'importance particulière du sulfate de sodium qui est utilisé comme agent d'affinage; et nous avons déjà noté la proportion très grande de SO₃ retenue par le verre.

c) Élimination des bulles de la masse vitreuse.

Les bulles peuvent s'éliminer d'elles-mêmes du bain de verre sous l'effet de la poussée d'Archimède. On considère la vitesse de montée des bulles comme obéissant à la formule de Stokes pour le déplacement rectiligne d'une sphère dans un fluide. Le travail le plus complet sur ce sujet a été publié

par Jebesen-Marwedel (31) citant une étude de Gottschall. Il en déduit des « diagrammes d'affinage » pour un verre sodo-calcique.

Mais le champ de force ascensionnel n'est pas le seul agissant. Le même auteur (31) a fait une longue analyse qualitative du rôle de la tension superficielle (aux « surfaces limites », le long des lignes de stries, etc.) dans le mouvement des bulles.

Enfin il est connu (27) que les bulles suivent les mouvements de convection du verre, comme ferait un nuage dans l'air. Peychès (32) donne dans un four à bassin une vitesse maximum horizontale des courants de convection de 10 m/heure au spout et de 12 m-15 m/h dans un bassin libre.

Or la formule de Stokes donne comme vitesse ascensionnelle :

$$\begin{aligned} \text{Bulle de } 1 \text{ mm de diamètre} & \left\{ \begin{array}{l} 1/10 \text{ mm/s, pour une viscosité de } 100 \text{ poises (atteinte vers } 1\,400^\circ \text{ C pour un verre genre verre à vitres);} \\ 1/25 \text{ mm/s pour une viscosité de } 250 \text{ poises (atteinte vers } 1\,300^\circ \text{ C);} \end{array} \right. \\ \text{Bulle de } 0,2 \text{ mm de diamètre} & \left\{ \begin{array}{l} 1/5 \text{ cm/h pour une viscosité de } 100 \text{ poises (atteinte vers } 1\,400^\circ \text{ C).} \end{array} \right. \end{aligned}$$

Les courants de convection sont donc largement dominants pour imposer le cheminement suivi par les bulles.

d) Rebullage.

Soit un verre solide affiné, exempt de bulles. Lorsqu'on le remet en fusion, il arrive que des bulles se forment même à une température inférieure à la température d'affinage. Loëffler (1, p. 89) estime que ces gaz proviennent de composés qui naissent avec absorption de chaleur, plus stables à haute qu'à basse température. Mais Gellhoff (30) constate que pour un même verre il n'y a pas toujours de nouvelle formation de bulles lors de la remise en chauffe.

Le phénomène n'est pas facilement reproductible. Day (23) estime qu'il serait lié aux « défauts de réseau ».

Mais il arrive encore qu'un verre affiné à chaud rebulle lors du refroidissement. Étudiant les conditions de formation des « bulles alcalines » dans un verre riche en soude et en sulfate, Tamarin (33) constate que le verre reste exempt de bulles jusqu'à 1100° C, puis vers 1060-1050° C il y aurait formation de bulles. Il trouve dans celles-ci de fins cristaux de Na₂SO₄. La séparation des bulles « alcalines » s'accompagne de la formation de bulles d'air, de cordes, de points.

Avec un verre à la baryte, Wargin (34) constate une formation de bulles lors de la braise. Il interprète les faits en admettant que du CO_2 est dissous dans le verre à haute température, et serait libéré au refroidissement au-dessous de $1\,200^\circ$. Selon lui, cette fixation de CO_2 à haute température se ferait par réaction de CO_2 avec de l'oxyde de sodium libéré par dissociation thermique des silicates.

Dans une analyse générale, Weyl et Pincus (36) rappellent que lors du refroidissement le verre a tendance à cristalliser; s'il est très riche en CO_2 dissous, ce mécanisme doit favoriser la libération de ce gaz, et par conséquent la formation de bulles.

Cependant ces hypothèses et ces faits sont insuffisants car on ne connaît pas la solubilité de SO_3 et CO_2 à haute température, à pression ordinaire. Or, dans les émaux par exemple (37), il a été montré que la solubilité de l'hydrogène libéré par réaction avec du fer décroît rapidement quand la température décroît au-dessous de 870°C . Il en résulte que si le refroidissement est suffisamment rapide pour que l'hydrogène ne puisse diffuser, il « peut » y avoir formation de bulles lors du refroidissement.

La courbe de solubilité du gaz en fonction de la température permet donc d'interpréter certains faits de rebullage au refroidissement.

CHAPITRE II

MÉTHODES EXPÉRIMENTALES UTILISÉES

Il convenait d'observer et de contrôler l'élaboration des verres. Cette observation, l'étude des dissociations thermiques des matières premières, l'analyse des teneurs en sels dissous dans le verre nous ont fourni des faits et des idées sur la première origine des « gaz » dans le verre.

Nos montages s'adaptent aussi à l'étude de l'absorption de gaz de l'atmosphère dans le verre fondu. Cette deuxième étude est autant que possible comparative avec la première, de manière à déterminer l'origine principale des gaz dans le verre. Ceci implique la recherche de conditions analogues aux cas pratiques, et tout d'abord l'utilisation de pressions voisines de la pression atmosphérique.

Il apparaissait également nécessaire de rechercher une méthode susceptible de donner des indications sur la formation de bulles en relation avec les verres étudiés.

Ces lignes directrices nous ont conduit à l'utilisation de quatre méthodes :

1) L'observation visuelle se fit à travers un montage transparent, ce qui supprime l'inconvénient des traitements de refroidissement pour

« figer » l'état des fusions. Ce même montage permet les fusions sous vide nécessaires à certains de nos essais.

2) Des indications de cinétique pour les dissociations thermiques ont été obtenues à la thermobalance graphique.

3) L'analyse des sels restés dans le verre, les études de désorption et d'absorption des gaz furent faites au moyen d'une méthode originale de traceurs radioactifs.

4) Des indications sur « l'aptitude au bullage » des verres étudiés furent recueillies, en observant le bullage à dépression croissante.

CHOIX DES GAZ ET DES COMPOSITIONS

Nous avons vu (*Chap. I*, § 2) que les gaz SO_3 , SO_2 , CO_2 , H_2O , O_2 constituent une première série de gaz extraits du verre, la plus importante. Nous avons donc cherché à les étudier en priorité. Dans cette série, les renseignements sur la solubilité de H_2O et O_2 dans le verre sont plus nombreux et plus précis. Enfin les matières premières fournissent surtout du CO_2 (carbonates) et du SO_3 (sulfates) et ce dernier gaz est tout particulièrement important comme agent d'affinage. Par ailleurs, nous verrons que la méthode par traceurs n'est surtout commode que pour SO_3 et CO_2 . Nous avons choisi d'étudier ces deux gaz SO_3 et CO_2 et les sels correspondants : sulfates et carbonates.

Il a été montré (37) que la teneur en SO_3 d'un verre sodo-calcique au sulfate variait, comme on s'y attend, avec la teneur en SiO_2 .

L'emploi d'une seule composition trop riche en SiO_2 risquerait de masquer l'importance des phénomènes d'absorption; l'emploi d'une autre composition, trop riche en alcalis, nous éloignerait des cas pratiques les plus fréquents. Une étude systématique de la composition multiplierait les essais (très longs et très coûteux) sans rapporter beaucoup.

Aussi avons-nous arrêté notre choix à deux compositions sodo-calciques :

1) L'une « dure », riche en SiO_2 , proche des cas pratiques, relativement longue à fondre et à affiner;

2) L'autre « tendre », riche en Na_2O et CaO , plus rapide à fondre et à affiner. Cette composition a été choisie avec un rapport $\frac{\text{CaCO}_3}{\text{Na}_2\text{CO}_3} = 1/2$, car une étude cinétique (38) a montré qu'il y correspond la vitesse *maximum* de fusion primaire.

Le volume admissible dans nos creusets est de l'ordre de $2,5\text{ cm}^3$. Ce qui fixe le poids total de composition vers $1\,800\text{ mg}$. Ces deux compositions sont indiquées dans le *tableau IV*.

Pour l'étude de la fixation des gaz de l'atmosphère

TABLEAU III

Composition initiale		Composition finale	
Composition 1 pondérale (brute) mg	Composition 2 pondérale (brute)	Composition 1 pondérale %	Composition 2 pondérale %
Na ₂ O 383 mg	673 mg	Na ₂ O = 16 % ± 1 %	29 % ± 1
CaO 136 —	193 —	CaO = 9 % ± 0,2 %	14 % ± 0,5
SiO ₂ 1 125 —	778 —	SiO ₂ = 75 % ± 1 %	57 % ± 1,5 %
1 644 mg	1 644 mg	100	100

nous avons cherché à éviter dans le verre la présence de SO₃ et CO₂ de façon à éliminer l'effet possible, sur l'absorption, de la « saturation » du verre en « gaz ». A cet effet, le verre choisi est élaboré à partir de matières premières exemptes de CO₃²⁻ et SO₄²⁻ : peroxyde de sodium Na₂O₂ (*), chaux pure CaO et silice. Il est ensuite affiné sous vide. L'affinage sous vide entraîne une intense volatilisation d'oxyde Na₂O. Il faut donc augmenter la concentration initiale en peroxyde, jusqu'à obtenir, après affinage sous vide une concentration (connue par analyse chimique) sensiblement égale aux concentrations en oxydes des compositions sus-mentionnées (tableau IV), pour que les essais soient comparatifs (cf. tableau III).

État des matières premières. — Nous avons utilisé des matières premières pures (R.P. Prolabo).

CaCO₃ : peu hygroscopique, est utilisé tel quel ;
 Na₂CO₃ } très hygroscopiques, sont, avant pesée,
 Na₂SO₄ } séchés plusieurs heures en étuve entre
 200° et 300° C en présence d'anhydride
 phosphorique. Ces sels sont refroidis en
 dessiccateur sous pression réduite et en
 présence de P₂O₅.

Na₂O₂ : Il est utilisé tel quel en prenant des précautions. Nous avons constaté expérimentalement que, à 1 000° C à la thermobalance, le peroxyde frais perdait 80 mg sur 400 mg mis en essai. Or la quantité théorique d'oxygène libéré par Na₂O₂ → Na₂O + 1/2 O₂ est de 82 mg pour 400 mg de Na₂O₂. Cette différence est certainement due aux impuretés du peroxyde et à sa transformation spontanée en présence de la vapeur d'eau de l'air. On contrôle le Na₂O₂ de temps en temps. En cas de perte inférieure à 79 mg on renouvelle le produit.

CaO : La chaux est obtenue par décomposition

(*) Nous avons choisi Na₂O₂ de préférence à NaOH ou NaCl pour la préparation des verres. Ceux-ci ne contenant pas d'oxydes métalliques à plusieurs valences doivent ne pas fixer d'oxygène. Mais NaOH et NaCl risquent d'y fixer beaucoup de vapeur d'eau ou de chlore. De plus, la fusion et l'affinage sont un peu plus rapides avec Na₂O₂. La thermobalance montre que Na₂O₂ se dissocie plus tôt et plus vite que les deux autres corps.

thermique de CaCO₃ à 900° à la thermobalance jusqu'à poids constant, puis rapidement placée en

TABLEAU IV
Compositions aux carbonates.

	Composition pondérale brute (mg)	Composition moléculaire brute
	Composition (1) « dure »	
CaCO ₃	243	2,43 × 10 ⁻³ mole
Na ₂ CO ₃	409,5	3,86
SiO ₂	1 125	18,75
	1 777,5	25,04
	Composition (2) « tendre »	
CaCO ₃	345	3,45 × 10 ⁻³ mole
Na ₂ CO ₃	690	6,5
SiO ₂	778,5	12,95
	1 813,5	22,90

Compositions au sulfate.

	Composition 1	
CaCO ₃	243 mg	2,43 × 10 ⁻³ mole
Na ₂ CO ₃	384	3,62
Na ₂ SO ₄	36 (2,02 % de la composition pondérale %)*	0,25
SiO ₂	1 125	18,75
	1 788	25,05
* Le sulfate fournit 6,4 % du Na ₂ O		
	Composition 2	
CaCO ₃	345	3,45 × 10 ⁻³ mole
Na ₂ CO ₃	664	6,25
Na ₂ SO ₄	36 (1,97 % de la composition pondérale %)*	0,25
SiO ₂	778,5	12,95
	1 823,5	22,90
* Le sulfate fournit 3,8 % du Na ₂ O		

TABLEAU IV (suite)
Compositions oxydes (calculées)

	Composition pondérale (mg)	Composition pondérale %	Composition moléculaire %
Composition 1 « dure »			
CaO	136	9,06	9,7
Na ₂ O	239	15,94	15,45
SiO ₂	1 125	75,00	74,85
	1 500	100,00	100,00
Composition 2 « tendre »			
CaO	193	14,04	15,00
Na ₂ O	404	29,35	28,50
SiO ₂	778,5	56,61	56,50
	1 375,5	100,00	100,00

Masses moléculaires.

CaCO = 100	CaO = 56
Na ₂ CO ₃ = 106	Na ₂ O = 62
Na ₂ SO ₄ = 142	SiO ₂ = 60

dessiccateur afin d'éviter la fixation atmosphérique lors du refroidissement.

SiO₂ : Nous avons utilisé un lot de sable de Nemours, séché à l'étuve à 200° C. Sa granulométrie joue un rôle important dans la vitesse de fusion et d'affinage.

Analyse chimique du sable de ce lot.

Al ₂ O ₃ =	0,10 %
Fe ₂ O ₃ =	0,015 %
Na ₂ O =	0,05 %
SiO ₂ =	99,75 %

Analyse granulométrique. Diamètre moyen en μ .

Grains plus gros que les mailles du tamis 60	1 %	300
Grains passant au tamis 60 et pas au 70	17,6 %	200-300
Grains passant au tamis 80 et pas au 100	47,2 %	160-200
Grains passant au tamis 100 et pas au 120	20,8 %	120-1 000
Grains passant au tamis 120 et pas au 150	12,6 %	100-120
Grains plus fins que les mailles du tamis 60	0,8 %	100

I. — MONTAGE GÉNÉRAL

Le verre est fondu dans un creuset placé au centre d'une cloche reposant elle-même sur la platine d'une pompe à vide. On peut obtenir dans cette cloche une atmosphère à pression partielle voulue en divers gaz sous pression atmosphérique.

A. — Description.

1) Microfour en platine.

Le microfour en platine comprend (fig. 1) un creuset central cylindrique A d'environ 2,5 cm³, relié aux amenées de courant par deux bandes ($e = 1$ mm). Le microfour, pour les essais d'absorption en atmosphère marquée, comporte deux coupelles où se dissocient les sels générateurs de CO₂ ou SO₃; le creuset central est également protégé par un rebord. Ces microfours pèsent environ 60 g.

Ces creusets sont chauffés par effet Joule. La puissance du four varie de 1 à 1,5 kW environ. La tension aux bornes du microfour-résistor varie entre 1 V et 1,3 V, et l'intensité est de l'ordre de 1 000 A.

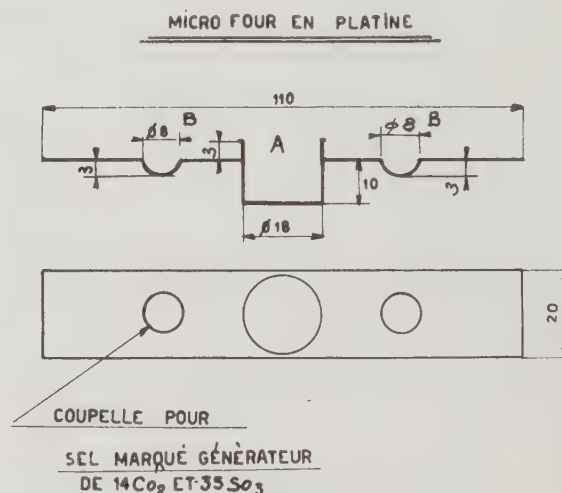


FIG. 1.

On transforme la tension du secteur (220 V) par un système de deux transformateurs en série : un transformateur variable (puissance 2 kW, primaire 220 V; secondaire 0 à 300 V) et un transformateur fixe (facteur de transformation 110).

Ce système permet de régler la température du microfour avec une grande souplesse. La température convenable une fois obtenue est maintenue constante à $\pm 3^\circ$ près par un régulateur de tension à lampe (brevet n° 1 011 937, demandé le 18 avril 1949, Saint-Gobain, Bourdeaux) branché aux bornes du microfour et aux bornes primaires du premier transformateur.

Les amenées de courant, aux bornes du microfour, sont refroidies par une circulation d'eau.

La température est lue à la surface du verre avec un pyromètre optique à disparition de filament « Hartmann et Braun », étalonné sur un pyromètre étalon Leeds et Northrop, en visant une lampe-tare Osram. On fait la correction due à la cloche de verre qui introduit entre la surface du verre fondu et le pyromètre, une lame à faces parallèles (39, p. 86-221). Expérimentalement, il suffit de faire la lecture de la température lorsque la lampe-tare est couverte avec la cloche, puis

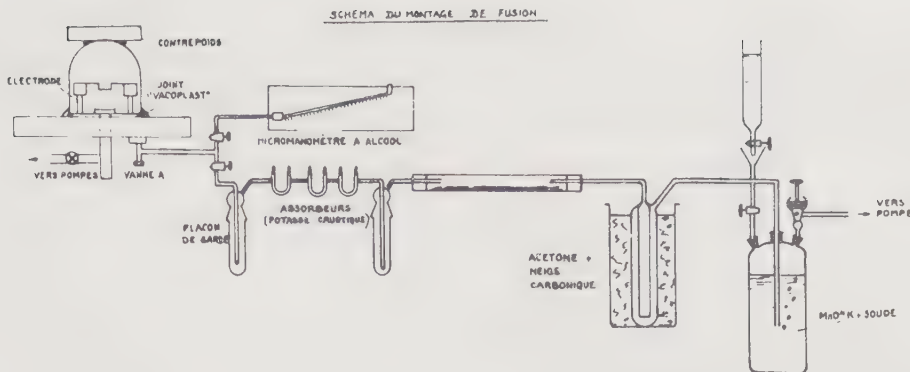


FIG. 2.

découverte : ainsi lorsqu'on lit 1300° au pyromètre au travers de la cloche, la température sans la cloche (température effective) est de 1315° .

2) Cloche et pompes à vide.

Nous avons monté en série une pompe à diffusion d'huile et une pompe à palettes comme il est classique. Ces pompes sont disposées dans un bâti métallique à deux étages.

Il s'agit d'une ancienne pompe à diffusion d'huile H 75, CGR et d'une pompe à palettes Monopal A 25 de la CGR. Cette dernière est à injection d'air, ce qui évite la souillure de l'huile, fait important à cause de la nature des gaz pompés : entre autres SO_3 , CO_2 , H_2O . Les forts débits de cette pompe ($25 \text{ m}^3/\text{h}$) permettent d'obtenir dans notre montage un vide de 10^{-1} à 10^{-2} mm Hg en primaire, en quelques minutes, et un vide de 10^{-3} à 10^{-4} mm Hg en secondaire en un temps analogue. Un robinet écran avec by-pass et deux robinets à vide mettent en communication, avec la cloche, d'abord la pompe primaire, puis la pompe secondaire, elle-même en série sur le primaire.

Sur une platine circulaire ($\varnothing = 400 \text{ mm}$) en communication avec les pompes ($\varnothing$ de communication = 35 mm) est posée une cloche en Pyrex d'environ 3,5 litres de capacité ($\varnothing$ intérieur : 180 ; hauteur : 220 mm) (fig. 2 et 4). Cette platine en acier inoxydable se trouve sur le dessus du bâti métallique. C'est au travers de cette cloche que nous avons fait toutes les observations visuelles.

On protège la cloche du rayonnement du « microfour » en platine placé au centre de celle-ci par un réflecteur métallique mince (feuille d'aluminium poli). Cette protection s'est avérée suffisante. On achève, quand c'est nécessaire, la régulation de la pression dans la cloche par une faible ventilation externe.

B. — Marche des essais. Élaboration.

Fusions sous vide. Montage en atmosphère marquée.

Le montage général précédent s'adapte aux deux séries d'essais prévus : d'abord élaborations contrôlées pour l'analyse des sels retenus dans le verre provenant de la composition, ensuite fixation des gaz de l'atmosphère sur un verre en fusion préalablement affiné sous vide.

a) Fixation dans le verre des sels provenant de la composition.

Élaboration contrôlée. — On compare l'élaboration de deux compositions aux carbonates et de deux compositions analogues avec sulfate. La quantité initiale de sel marqué est déterminée; et après fusion on mesure l'activité restante.

Compositions au carbonate. — On introduit en premier lieu, au fond du microfour, le carbonate marqué. Le carbonate de sodium est livré dissous dans un solvant très volatil. On évapore le solvant sous infrarouge. On pèse ensuite. On passe au compteur Geiger le microcreuset tel quel. On verse dans le creuset prêt à la fusion, le reste de la composition pesé et homogénéisé à part.

Le carbonate de baryum est livré en poudre utilisable telle quelle.

Composition avec sulfate. — On introduit d'abord le sulfate marqué. Il est livré en poudre utilisable telle quelle.

On procède ensuite comme pour le carbonate.

Fusions. Régimes thermiques (fig. 2). — Une étude préalable était nécessaire pour fixer les régimes thermiques des quatre compositions. Nous avons choisi d'aboutir à un verre quasi « fin » : tel qu'il ne reste, collées au fond du creuset, que quelques bulles. Cela conduit à des temps différents de fusion et d'affinage pour les quatre verres, car les verres riches en silice sont plus lents à fondre et à affiner que les verres pauvres en silice, les verres avec sulfate sont plus rapidement fondus et affinés que les verres aux seuls carbonates.

L'étude préalable à la thermobalance (fig. 3) montre que l'évolution des dissociations est très différente selon la vitesse de montée en température ($\frac{\Delta T^{\circ}}{\Delta t \text{ (temps)}}$).

Si la montée en température est lente, les dissociations sont progressives, avec un équilibre se réalisant à chaque stade; si la montée en température est rapide, le déclenchement des réactions est immédiat : pas de « coude » initial ni final. La vitesse maximum de dissociation s'établit aussitôt et se maintient constante.

Dans la pratique, la température initiale de fusion est élevée (1200° à 1350°) et l'échauffement rapide.

En fait, la vitesse d'échauffement varie avec l'épais

TABLEAU V
Régimes thermiques.

Composition 1	Composition 2
<i>Aux carbonates :</i>	
Montée à 1 315° en 13 mn	Montée à 1 315° en 13 mn
Maintien à 1 315° pendant 80 mn	Maintien à 1 315° pendant 60 mn
Total..... 93 mn	73 mn
<i>Au sulfate :</i>	
Montée à 1 315° en 13 mn	Montée à 1 315° en 13 mn
Maintien à 1 315° pendant 70 mn	Maintien à 1 315° pendant 30 mn
Total 83 mn	43 mn

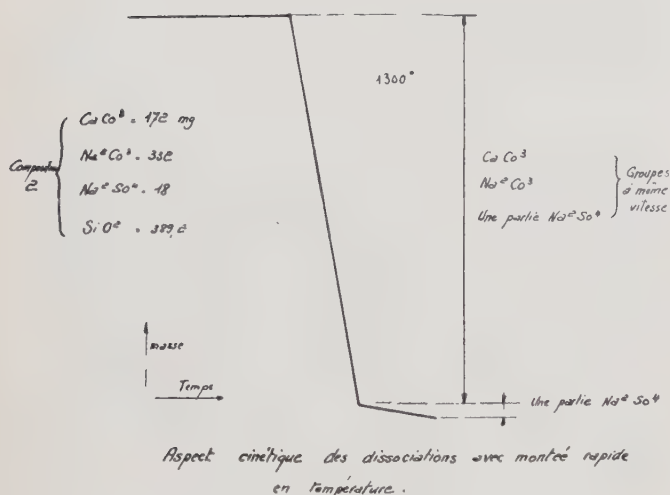
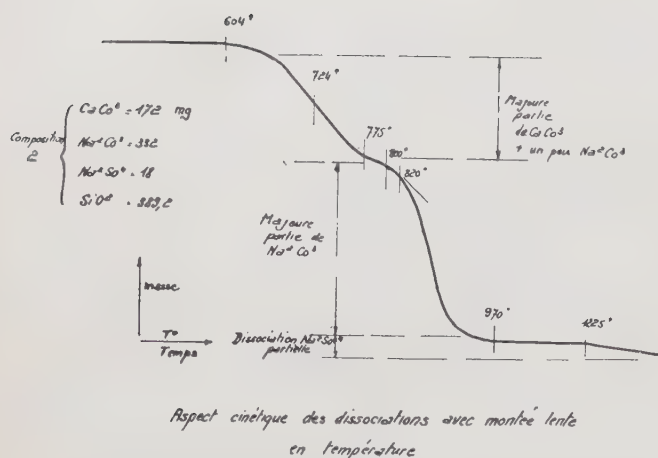


FIG. 3.

seur, la masse et les formes géométriques de la motte. Le « cœur » est échauffé par diffusion et convection thermique plus tard que les surfaces externes. Il en résulte un gonflement, d'où une cavité, la dissociation démarrante au cœur alors que des croûtes visqueuses sont déjà formées aux surfaces externes. Si l'on monte trop vite en température, cette large cavité, qui se forme initialement, ne crève plus et la croûte formée ne s'affaisse pas : la fusion complète est alors irréalisable.

Ces éléments nous ont conduit à choisir de monter à 1 315° C en treize minutes, ce qui correspond à une montée rapide en température. La température de palier 1 315° ± 3° est maintenue alors constante. Lorsque le temps fixé est atteint on arrête brusquement la chauffe (figeage).

Pendant la fusion, la communication est maintenue par la vanne A avec le montage d'absorption. La pression est maintenue constante, légèrement au-dessus de la pression atmosphérique (environ 5 mm d'eau). Au début de la fusion, lors de la dissociation des sels, un faible pompage est nécessaire et pendant quelques

minutes la pression monte vers 25-30 mm d'eau. L'étanchéité du montage a préalablement été vérifiée.

Après l'essai, les gaz marqués sont récupérés dans les absorbeurs par pompages, puis balayages continus à l'air pendant une heure.

Le système d'absorption fixe complètement les gaz marqués (SO₂ ou CO₂), ce qui a été vérifié en contrôlant que la solution de permanganate, après précipitation, ne contient pas d'activité. Le lit de potasse broyée (cf : tubes en U, fig. 2) agit aussi comme « bouchon » en limitant les échanges de l'atmosphère de la cloche pendant l'essai.

La coloration du permanganate servirait à alerter, au cas où la récupération serait insuffisante : la fixation de CO₂ ou de SO₂ entraîne un changement de couleur.

b) Fixation du gaz provenant de l'atmosphère. Fusion sous vide.

Deux séries de verre au peroxyde de sodium, afflinés sous vide, correspondant aux verres de compositions 1 et 2, sont placés à des températures variables dans des atmosphères marquées à pression partielle fixée en CO₂ et SO₂.

Élaboration sous vide. — La composition d'oxydes est pesée et homogénéisée dans le microfour en platine : celui-ci est placé sous cloche. On applique le même régime thermique aux deux compositions, sauf que l'affinage de la composition 1 est maintenu cinq minutes de plus à 10⁻³ mmHg (tableau VI).

Pour les essais en atmosphère de CO₂, comme le gaz carbonique de l'air est très facilement retenu par les matières premières, on prend quelques précautions supplémentaires : le mélange CaO, SiO₂ est préalablement chauffé à 1 000° C, pendant trente minutes, sous un vide de 10⁻³ mmHg.

Nous avons vu que la volatilisation de Na₂O impliquait une correction. En fait, une faible partie des oxydes CaO et SiO₂ est également volatilisée. D'autre part, la dernière phase de l'affinage sous vide provoque un intense bullage avec de nombreuses projections incontrôlables de petites particules de verre, au

TABLEAU VI

Temps	Régime thermique et pression
0 à 13 mn	Montée de 20°C à 1 315°
13 à 18 —	Maintien à 1 315°
18 à 20 —	On ouvre le vide primaire : bullage. La température monte vers 1 350°.
20 à 27 —	Vide primaire établi : 10^{-1} , 10^{-2} mm Hg
24 à 26 —	On ouvre le vide secondaire. La température atteint 1 370°-1 360° C
26 à 33 mn/compos/2 26 à 38 — 1	Vide secondaire établi : 10^{-3} mm Hg

moment de l'éclatement des bulles. Une méthode simplement pondérale ne peut donc rien donner. La perte de poids totale (particules de verre) est supérieure pour la composition « tendre » à la seule quantité d'oxyde volatilisé. Nous avons fait analyser les verres obtenus; et, par tâtonnements, nous avons déterminé la quantité initiale de Na_2O_2 à peser pour que les verres aient finalement la composition voulue.

Néanmoins, la perte de poids totale, tous les facteurs étant contrôlés (temps, température, dépression), doit être pour un même verre à peu près constante. En comparant les pertes de poids aux analyses chimiques sur des verres élaborés dans les mêmes conditions, on a déterminé un contrôle pondéral convenable : pour la composition 1, toute perte de poids différente de 150 ± 5 mg exigeait de recommencer la fusion; pour la composition 2, il en était de même pour toute perte de poids différente de 371 ± 12 mg. Ces variations

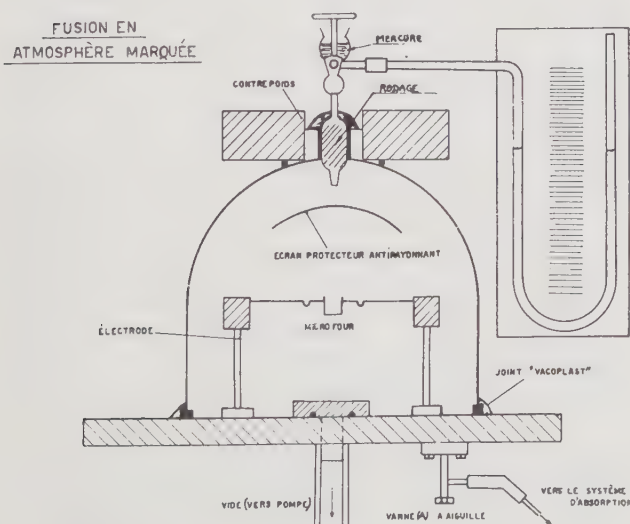
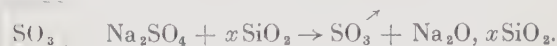


FIG. 4.

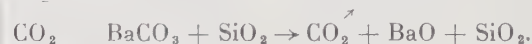
entraînent cependant des variations en Na_2O de l'ordre de 1 %, pour une teneur en 16 % de Na_2O dans la composition 1 (tableau III), soit une erreur maximum de 1/16 (c'est-à-dire $\pm 6,2$ %) sur la teneur en Na_2O ; et de même une erreur maximum de 1/29 (soit $\pm 3,4$ %) sur la teneur en Na_2O de la composition 2.

Fusions en atmosphère marquée (fig. 4). — On porte le verre en trois minutes à la température de palier, maintenue ensuite constante pendant trois heures. Les diverses températures de palier utilisées sont : 1 418° - 1 315° - 1 212° - 1 108° - 905° C.

Obtention des gaz marqués. — On utilise les réactions :



Cette réaction pour les masses mises en essai est complète en moins de dix minutes dès 1 200° (contrôle fait à la thermobalance). Le sable sert à accélérer la vitesse de la dissociation et à « fixer » la soude.



Cette réaction est totale en moins de cinq minutes dès 1 050°. Dans les cas où les températures de palier (905° et 1 108°) sont inférieures à certaines températures de réaction, on monte pour SO_3 à 1 300° pendant huit minutes, puis on redescend à la température de palier 1 108°, de même on monte à 1 100° pendant cinq minutes pour dissocier BaCO_3 , puis on redescend à 905° C.

Ces réactions sont réalisées dans la coupelle secondaire latérale du microfour en platine (fig. 1). Le gaz marqué est donc fourni par dissociation thermique dans la cloche elle-même. La pression partielle est déterminée par le poids de sel dissocié (voir tableau VII).

TABLEAU VII

Température du verre	905° C	1 108°	1 212°	1 315°	1 418°
Température des gaz dans la cloche	77°	89°	93°	105°	122°
Nombre constant de mol. d'air après pompage (17-22° C)	0,114	0,113	0,110	0,107	0,102
Masse de Na_2SO_4 à dissocier (en mg).		38,2	37,6	36,1	34,5
Masse de BaCO_3 à dissocier (en mg).	245	223,1	217,5	210,7	

Dépression initiale et pression partielle. Principe. — On ne peut se servir d'une méthode courante par contrôle du débit, avec les gaz marqués utilisés, chers, relativement dangereux et dont une concentration suffisamment élevée doit être obtenue.

Nous avons mis au point une méthode manométrique et gravimétrique convenant au caractère « sta-

tique » (en milieu clos) de nos essais. Les gaz s'échauffent dans la cloche : la pression tend à augmenter. Il faut donc créer une dépression initiale telle qu'après échauffement du gaz, la pression dans la cloche soit égale à la pression atmosphérique au moment de l'expérience.

Par une série d'essais préliminaires on est conduit à choisir un nombre constant de molécules d'air laissées dans la cloche pour chaque température de palier étudiée, sous une certaine pression atmosphérique. Par application de la loi des gaz parfaits on en déduit le nombre de molécules d'air à pomper initialement, à température ambiante, et la quantité (fixe pour chaque température de palier) de sel à dissocier pour obtenir la pression partielle voulue. On mesure le volume libre v dans la cloche (moins les pièces intérieures) par mensurations géométriques et par pesée d'une masse d'eau remplissant la cloche. On trouve $v = (3320 \pm 10) \text{ cm}^3$.

On calcule alors le nombre de molécules de gaz dans la cloche, dans les conditions « normales » par $\frac{v}{V} = n$, où V représente le volume moléculaire dans les mêmes conditions. On dresse aussi une table corrective donnant n en fonction de la pression atmosphérique régnant au moment de l'essai. On peut négliger la variation de n due à la variation de la température ambiante : de 17° à 22° , n ne varie alors que de $\pm 0,7 \%$.

Détermination de la dépression initiale. — On met en chauffe le microfour contenant un verre aux températures d'essai (905° à 1408°) (fig. 4). On arrête brusquement la chauffe et on mesure, pour chaque palier de température, la dépression Δp engendrée lors du refroidissement.

On recommence alors à chauffer aux diverses températures indiquées après avoir réalisé cette dépression Δp mesurée expérimentalement. On vérifie qu'on aboutit rapidement, dans la cloche, à une pression égale à la pression atmosphérique. On la maintient constante à $\pm 1 \text{ mm Hg}$.

On mesure avec une soudure de couple sous gaine pénétrant dans la cloche, la température stable atteinte par les gaz dans ces conditions aux différents paliers (tableau VII). Tous les calculs se font par application de la loi des gaz parfaits aux trois états suivants de cette préparation :

État 1 initial : Soit n_i le nombre de molécules d'air dans la cloche, à la pression atmosphérique, température ambiante (T_i).

État 2 : Après pompage, il reste un nombre n_i de molécules d'air sous pression réduite, à température ambiante (T_i).

État 3 : Par chauffage des gaz de la cloche ($T_2 = 273 + t^\circ \text{ C}$ gaz) la pression est portée dans celle-ci à la pression atmosphérique. Le nombre n_i de molécules d'air reste égal à celui de l'état 2.

On calcule $n_i = \frac{T_1}{T_2} \times n_i$ pour une certaine pression atmosphérique (757 mm pour nos essais). On choisit ce nombre n_i de molécules comme nombre constant (voir tableau VII), pour chaque température de palier du verre.

On calcule alors la dépression $\Delta p_{200^\circ \text{C}}$ à obtenir

pour chaque essai, en retranchant du nombre initial de molécules n_i à la pression atmosphérique $p_{200^\circ \text{C}}$ du moment, vers 20°C , le nombre constant de molécules choisi n_i . Il vient $n_i - n_i = \Delta n_{200^\circ \text{C}}$ d'où :

$$\frac{\Delta p_{200^\circ \text{C}}}{p_{200^\circ \text{C}}} = \frac{\Delta n_{200^\circ \text{C}}}{n_{200^\circ \text{C}}}.$$

On dresse une table donnant les dépressions initiales en fonction des différentes pressions atmosphériques.

Détermination et obtention d'une pression partielle constante. — Connaissant le nombre de molécules d'air, choisi fixe, à toutes les pressions atmosphériques mais évidemment variable avec chaque température du verre, on calcule la quantité de sel à dissocier pour obtenir une pression partielle constante (c'est-à-dire une concentration). Pour SO_3 , on fixe à 1315° une quantité de sulfate à dissocier voisine de celle entrant dans la composition avec sel marqué, ce qui donne un titre moléculaire en SO_3 $\left(\frac{n}{n_{\text{SO}_3} + n_{\text{air}}} \right)$ de $0,238 \%$; soit, pour une pression voisine de 760 mm de mercure, une pression partielle de 1,8 mm. On ajoute 1,8 mm à la dépression initiale.

Pour CO_2 on fixe le titre moléculaire en CO_2 $\left(\frac{n_{\text{CO}_2}}{n_{\text{CO}_2} + n_{\text{air}}} \right)$ à 1% , soit une pression partielle de 7,6 mm pour 760 mm. On l'ajoute également à la dépression initiale.

Soit n_i le nombre final de molécules de gaz devant rester dans la cloche après pompage, pour une température de palier déterminée, on calcule la masse m de sulfate à dissocier par

$$m_{\text{Na}_2\text{SO}_4} = n_i \times \frac{0,238}{100} \times 142,07.$$

De même :

$$m_{\text{BaCO}_3} = n_i' \times \frac{1}{100} \times 197,37. \text{ D'où le tableau VII.}$$

Remarque : degré hygrométrique. — La teneur de l'air en vapeur d'eau est restée sensiblement constante, l'air de la salle étant conditionné. La moyenne des mesures faites est 11,6 mg d'eau par litre d'air entre les valeurs extrêmes 10 mg H_2O /litre d'air et 13 mg H_2O /litre d'air.

Erreurs. — Les différentes opérations des essais d'absorption avec gaz marqués comportent par elles-mêmes, ou par les approximations des calculs de base, un certain nombre d'erreurs qu'il est utile d'apprécier.

La dissociation thermique des sels fournissant l'atmosphère marquée est totale. Elle est encore favorisée par la dépression initiale et les faibles masses mises en essai. Cependant on ne peut garantir une constance de la totalité de cette dissociation supérieure à 99% . Il y a donc une erreur possible, pour certains essais, inférieure à $\pm 1 \%$.

Les temps de mise en palier sont sensiblement égaux d'un essai à l'autre. Les variations ne sont que de l'ordre de $\pm 2 \text{ mn}$ sur un temps global de 180 mn. La variation de la durée de contact de la totalité du gaz formé avec le verre est inférieure à $\pm 1 \%$.

L'obtention des concentrations gazeuses crée quelques erreurs. Les erreurs de pesée des sels à dissocier sont négligeables. Les mesures manométriques sont précises au pire à 1/150. Mais les calculs donnant le nombre final de molécules en fonction des diverses pressions atmosphériques ne donnent guère mieux que $\pm 1\%$.

D'autre part, nous avons traité tous ces gaz comme des gaz parfaits, ce qui n'est qu'une approximation. Le rapport de la pression exercée par le gaz à celle qu'il exercerait s'il était parfait, ne diffère de l'unité, pour CO_2 à 20°C , que d'une valeur inférieure à 1% . Pour SO_3 elle est certainement supérieure. Cette erreur se reporte, par les calculs, sur les titres moléculaires.

Au total donc, on introduit sur les titres gazeux une erreur maximum de l'ordre de ± 2 et $\pm 3\%$.

En réalité, on ne sait pas bien comment ces divers facteurs influencent l'absorption. Néanmoins, en ordre de grandeur, on peut admettre qu'au départ l'absorption varie selon la racine carrée du temps (48) et des concentrations (15). En admettant une erreur résultante globale, simple moyenne quadratique de ces erreurs, on est donc au-delà de l'erreur réelle. La moyenne quadratique est très voisine de $\pm 3\%$.

II. — MÉTHODE DE PESÉE CONTINUE : THERMOBALANCE ETUDE DES DISSOCIATIONS THERMIQUES

Les seuils de dissociation thermique des différents sels utilisés en verrerie sont connus. Mais on ne peut guère tirer de ces résultats d'indications aisément transposables aux cinétiques des réactions. D'autre part, comme nous l'avons vu dans les paragraphes précédents, de nombreux contrôles sont à faire, pour lesquels la thermobalance est un instrument de choix.

Il s'agit d'une thermobalance graphique selon les principes Chevenard, montée par la Maison Adamel (fig. 5). La mise en chauffe des fours est réglée automatiquement par un programme (système Chevenard-Journier, type CTT-HSP). Le creuset est situé au bout d'une tige sensiblement coaxiale avec le four, placée verticalement. Cette tige est reliée à un fléau suspendu qui commande électriquement la rotation d'un axe hélicoïdal vertical. Les pertes de poids s'inscrivent de haut en bas selon l'axe des ordonnées, grâce à un chariot enregistreur mobile sur cet axe. La plume inscrit les pertes sur un tambour, lui-même commandé dans sa vitesse de rotation, soit par un pyros (les températures sont lues directement en abscisses), soit à vitesse constante (on lit en abscisses les temps et il faut prendre les températures avec un couple (cf. fig. 3).

L'unité de poids selon les ordonnées est étalonnée préalablement en mesurant la longueur du déplacement correspondant à un poids connu. Le pyros est étalonné également de manière qu'à ses allongements correspondent des distances déterminées en abscisses.

Sous pression atmosphérique, à l'air, en creuset de platine, on observe les températures de dissociation commençante indiquées au tableau VIII.

Nous avons également constaté que le CaCO_3 des

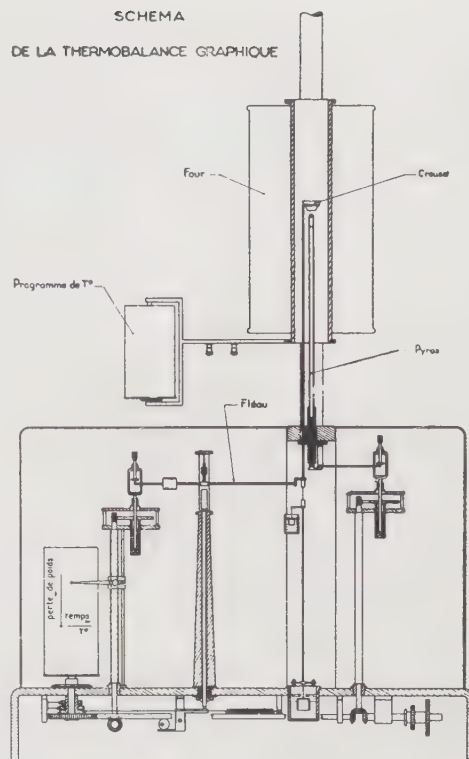


FIG. 5.

TABLEAU VIII

CaCO_3	Na_2CO_3	BaCO_3
La dissociation : — démarre à $640-646^\circ$, — s'accélère beaucoup à $805-830^\circ$	La dissociation : — démarre à $815-820^\circ$, — s'accélère à $880-1\ 000^\circ$	La dissociation : — démarre lentement vers $915-925^\circ$, — s'accélère vers $1\ 020-1\ 030^\circ$
CaSO_4	Na_2SO_4	BaSO_4
La dissociation : — démarre à $1\ 200^\circ$, — s'accélère un peu vers $1\ 225-1\ 240^\circ$	La dissociation : — démarre très lentement vers $1\ 165^\circ$, — s'accélère entre $1\ 235-1\ 240^\circ$	N'a pas encore commencé à se dissocier à $1\ 300^\circ$.

compositions mises en essais est totalement dissocié, lorsque la dissociation du Na_2CO_3 commence, au-delà de 800° , et que la fusion active de la silice démarre au-delà de 900°C . Il en résulte que la « conservation » du CO_2 provenant de CaCO_3 des matières premières devra être très inférieure à celle de CO_2 provenant de Na_2CO_3 .

III. — TECHNIQUE D'ANALYSE PAR TRACEURS RADIOACTIFS

Le but de cette étude consistait à analyser la quantité de gaz retenue lors de l'élaboration ou absorbée à partir de l'atmosphère. Jusqu'ici (voir chap. I) divers chercheurs ont utilisé une méthode comprenant une extraction sous vide suivie d'un dispositif d'analyse des gaz. Cette méthode est peu précise : les gaz sont partiellement réabsorbés par les oxydes, volatilisés sous vide, qui se déposent dans les parties froides. Les variations de teneurs en gaz de verres analogues (*tableau I*) sont fréquemment de l'ordre de 50 %. Et si l'on voulait en tirer des conclusions elles risqueraient d'être faussées par la méconnaissance des processus d'élaboration des verres commerciaux analysés. Et malgré les travaux encourageants de Schadduck et Van Zee cette méthode reste très délicate, longue, un peu incertaine et inconfortable. Pour ces raisons déjà, on pouvait penser qu'une méthode par radiotraceur méritait d'être mise au point.

Certes, pour SO_3 , quand il se trouve en quantités suffisantes, on peut utiliser une simple méthode par analyse chimique du verre final. Ce n'est pas possible pour CO_2 ; ce qui compromettrait la comparaison voulue des deux gaz, si l'on n'utilisait pas la même méthode pour CO_2 et SO_3 . De plus, les quantités de SO_3 absorbé à partir de l'atmosphère sont trop faibles pour être analysables par gravimétrie.

Mais la méthode par radio-traceur est plus sensible; on peut aisément déceler des masses infimes, ce qui était toujours nécessaire pour CO_2 . Elle a enfin un autre mérite plus important; on peut, en effet, espérer déterminer la localisation dans le verre du gaz fixé d'où on peut tirer des renseignements intéressants. Enfin, on repère facilement et avec certitude l'origine du sel fixé.

Les sels marqués au carbone 14 (C^{14}) et au soufre 35 (S^{35}) qu'on trouve dans le commerce sont $\text{Na}_2\text{C}^{14}\text{O}_3$, $\text{Na}_2\text{S}^{35}\text{O}_4$. Nous les avons choisis pour ces premiers essais, CaCO_3 étant moins important que Na_2CO_3 pour la raison indiquée au paragraphe précédent (§ II).

A) Marche des essais.

Comme nous l'avons vu (chap. II, I, § B, a), on introduit d'abord le sel marqué dans le micro-creuset principal pour les essais de dissociation-élaboration; dans les coupelles secondaires pour les essais d'absorption. La masse de sel marqué varie selon l'activité du produit livré.

On pèse :

(pour les essais « d'élaboration »)

— 25 à 30 mg de Na_2CO_3 sec (marqué au Na_2CO_3 de 1 mc/77 mg);

— 4 à 8 mg de Na_2SO_4 de 1 à 2 mc/100-150 mg);

(pour les essais « d'absorption »)

— 15 mg de BaCO_3 (marqué au BaCO_3 de 1 à 3 mc/35-75 mg),

— 12 mg de Na_2SO_4 sur verre de composition 2;

— 15 à 20 mg de Na_2SO_4 sur verre de composition 1.

L'activité initiale est connue par la pesée de matière

radioactive introduite. On a en effet préalablement étalonné un poids déterminé de ce sel marqué.

L'activité finale est mesurée en fin d'opération.

On peut alors calculer la masse de sel, ou de gaz correspondant, présente dans le verre. La nécessité d'obtenir une concentration élevée en gaz marqué comme celle de concentrer au maximum le gaz absorbé dans le verre imposait de travailler sur des petits volumes de gaz et de verre, par ailleurs plus aisément contrôlables.

B) Mesures d'activité.

a) Généralités.

Cette méthode implique qu'un des isotopes des éléments de la molécule gazeuse soit radioactif. La propriété de base qui justifie cette technique est le comportement chimique sensiblement identique des divers isotopes d'un même élément. A la précision de nos mesures les différences qui pourraient exister sur ce point entre les différents isotopes sont tout à fait négligeables. De même pour la variation de poids des sels étudiés, due à la présence d'isotopes plus lourds. Enfin, implicitement la méthode repose aussi sur la conservation de la radioactivité au travers des divers traitements chimiques.

On sait que les propriétés du noyau d'un isotope radioactif d'un élément sont telles que cet élément émet un rayonnement (α , β ou γ).

La théorie de la désintégration repose sur l'hypothèse fondamentale selon laquelle le nombre d'atomes d'un radio-élément en cours de désintégration est proportionnel à chaque instant au nombre d'atomes présents de cet élément. Ce qui conduit à la loi de désintégration en fonction du temps t :

$$N(t) = N(0) \cdot e^{-\lambda t}$$

où $N(0)$ est la valeur $N(t)$ (activité mesurée) au temps 0.

Pour être utilisable dans l'étude des gaz dans le verre, un radio-traceur doit par ailleurs avoir une « période » (ou temps moitié de vie : $T_{1/2}$) la plus longue possible : on doit pouvoir faire une fusion et réaliser toutes les opérations sur le verre froid (plusieurs jours) sans que l'activité ait trop diminué par elle-même, sinon on risquerait de ne plus rien voir.

La nature des sels et gaz à étudier et la condition importante de longue durée de vie fixent immédiatement le choix du traceur : gaz carbonés par C^{14} ($T_{1/2} = 5\,100$ ans); gaz sulfurés par S^{35} ($T_{1/2} = 87$ jours); C^{14} et S^{35} présentent un rayonnement β mou (41) ($E_{\text{maxi}} \text{C}^{14} = 154 \pm \text{keV}$; $E_{\text{maxi}} \text{S}^{35} = 167 \pm 4 \text{keV}$).

La nature de ce rayonnement suscite des difficultés dans les mesures et exige des techniques particulières.

On peut espérer faire des mesures du même ordre avec l'eau marquée au tritium (H_2^3O). Mais ici, le rayonnement β mou est de si faible énergie ($E_{\text{maxi}} \text{H}^3 = 9,5 \text{keV}$) qu'on se trouve à la limite de sensibilité de l'appareil de mesure utilisé (Geiger ordinaire).

L'oxygène et l'azote enfin ne se prêtent pas commodément à cette technique de traceurs : la durée de vie

de leurs radioisotopes est trop courte (période de $^{13}\text{N} \simeq 10 \text{ mn}$; période de $^{15}\text{O} \simeq 2 \text{ mn}$).

b) *Mesures d'activité. Appareillage.* — Pour la mesure du rayonnement nous avons utilisé un compteur Geiger (fig. 6). Le tube compteur est isolé des rayonnements ambiants par un « château de plomb ». Cet appareillage a déjà été décrit de nombreuses fois (41).

Les particules β (électrons) qui ont pénétré dans le tube Geiger ionisent son atmosphère. Il règne dans ce tube-compteur une haute tension (1 000-1 500 V). Lorsqu'une particule β rencontre une molécule du gaz de remplissage du tube et qu'il se produit une paire d'ions, l'électron produit se dirige vers le fil central positif sous l'effet du champ et l'ion positif vers la cathode cylindrique. Il en résulte un signal transmis à un système totalisateur. L'activité y est lue en « coups par minute » (cpm).

On peut noter deux points importants :

— Une partie du rayonnement β est absorbée par la fenêtre du tube Geiger. Il convient d'utiliser un tube spécial (TgC₂ du « Tracerlab ») où la fenêtre en mica est d'une « épaisseur » inférieure à 2 mg/cm² (40, p. 69).

— Une partie seulement du rayonnement émis pénètre dans le tube à cause du fait géométrique des positions relatives : fenêtre du tube-échantillon. Le rayonnement est émis dans toutes les directions (angle 2π); seule une partie correspondant à un angle solide (W) pénètre dans le tube. Un montage à deux glissières est prévu de façon que les échantillons soient

toujours placés de manière identique par rapport au tube.

— *Mesure.* — On mesure l'activité des sels précipités (BaCO_3 , BaSO_4) ou du verre en poudre, soit dans des petits godets cylindriques en aluminium (sensiblement 5 cm² de surface intérieure), soit sur des supports-échantillons spéciaux (fig. 7). Pour que la lecture d'activité soit constante, il faut que la surface du pré-

SUPPORT D'ÉCHANTILLON
(PETIT MODÈLE)

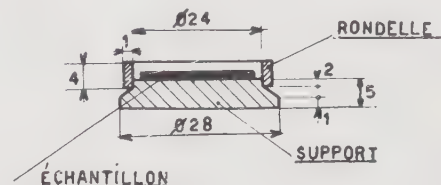


FIG. 7.

cipité déposé au fond du godet soit lisse, homogène, sans craquelure; ce qui est obtenu par la préparation chimique (40, p. 114-120).

A condition que la répartition de l'élément marqué dans le verre soit sensiblement homogène, on peut connaître l'activité totale directement sur le verre broyé fin.

Self-absorption. — Le rayonnement β mou est absorbé partiellement dans la matière de l'échantillon dont on mesure l'activité. Sans absorption, l'activité croîtrait proportionnellement au poids de matière active. La courbe de l'activité en fonction du poids (c'est-à-dire, pour une même poudre, à surface constante, en fonction de l'épaisseur) serait une droite telle que OB (fig. 8). Du fait de l'absorption, on note une déviation par rapport à la droite : courbe OAC (fig. 8). Une théorie empirique de Libby (42) aboutit à une courbe de la forme $A = 1 - e^{-kx}$ où A représente l'activité (en cpm) et x l'épaisseur (en mg/cm²). On sait en effet que la loi générale d'absorption du rayonnement a une forme exponentielle.

Or, dans la zone OA de la courbe OAC (fig. 8) la tangente à la courbe est confondue avec la courbe elle-même, alors linéaire jusqu'à une « épaisseur » théoriquement nulle. En prolongeant la tangente OA on obtient la droite OB donnant la correction de self-absorption. A un point quelconque sur cette droite correspond l'activité « vraie » pour une certaine masse. Connaissant la masse totale de poudre active (totalité du précipité de BaCO_3 , de BaSO_4 ou masse de verre) on en déduit la totalité de l'activité correspondant à cette masse. On pourrait se contenter d'une mesure dans les plus faibles épaisseurs : pour 10 mg de précipité, l'épaisseur n'est que de 2 mg/cm² correspondant encore à la zone linéaire (droite OA). Mais au-dessous de 2 mg/cm² on n'obtient pas commodément par voie

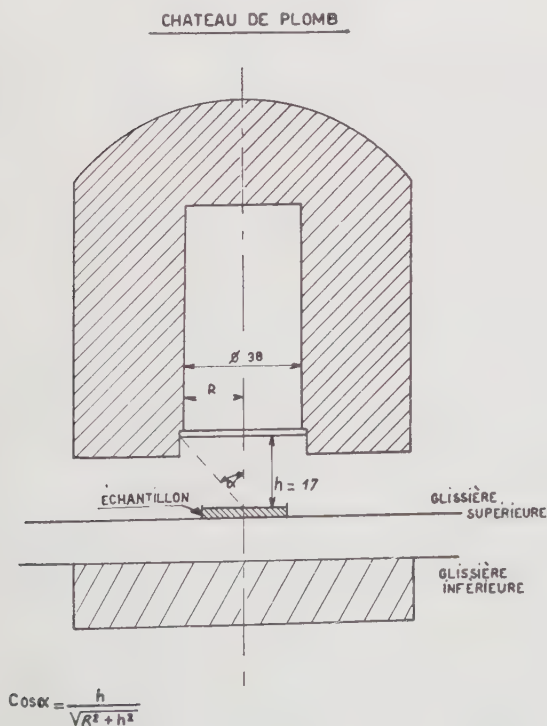


FIG. 6.

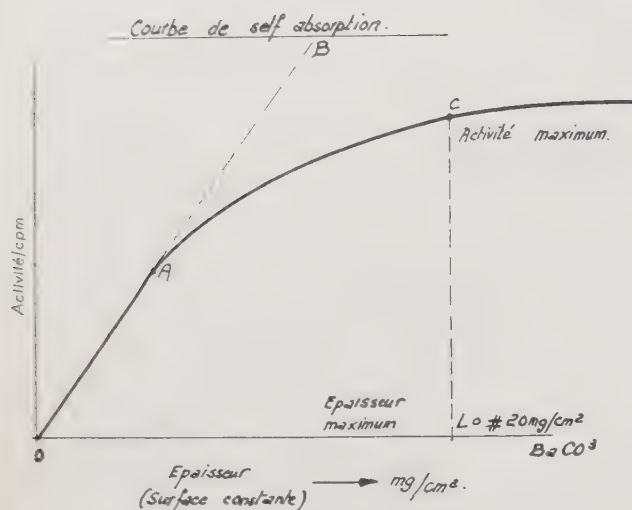


FIG. 8.

chimique de surface homogène, lisse, sans craquelure, dans nos godets.

On pourrait encore, à l'inverse, comparer des échantillons de poids constant dans la zone au-delà de C. Au-delà d'une épaisseur maximum L_0 on trouve sensiblement la même activité : celle des couches inférieures est alors totalement auto-absorbée.

Pour nos essais, nous avons pris plusieurs points (correspondant à des poids de poudre d'environ 200 100 - 50 - 25 - 10 mg). Ceci permet un contrôle de la qualité des mesures à l'allure même de la courbe : un point aberrant apparaît aussitôt. La reproductibilité de cette mesure est très voisine de $\pm 2\%$.

« Self-Scattering » - « Back-Scattering ». — Il s'agit de deux effets (perturbateurs pour les mesures) dont la connaissance précise est encore sujette à études (40 p. 308-311).

Il y aurait, analogues à la self-absorption, des réflexions et des diffractions du rayonnement β mou sur les atomes des molécules de la poudre échantillon (d'où le nom de « self-scattering »).

Sur le fond du godet porte-échantillon, la réflexion du rayonnement modifie également l'activité « vraie » émise. Le rayonnement est réfléchi et à son tour plus ou moins absorbé.

Ces effets sont d'autant plus affirmés que les atomes du milieu et du fond du godet sont de nombre atomique plus élevé. Nous nous sommes donc servis de godets en aluminium ($Z = 13$) de préférence au nickel ($Z = 28$). On peut préférer le montage sur papier filtre. Nous avons pu, en fin d'étude, comparer les mesures en godets d'aluminium à des mesures sur même échantillon en godet de matière plastique riche en carbone ($Z = 6$). On observe que les mesures en godets d'aluminium donnent une valeur supérieure assez constante $+n\%$ où $n\% = +(8 \pm 3)\%$ dans la zone des activités étudiées. Les variations ($\pm 3\%$) sont de l'ordre de grandeur des erreurs de mesure d'activité.

L'effet de self-scattering croît avec la quantité de matière : les échantillons de faible épaisseur donnent donc une mesure plus précise. Pratiquement, les résultats que nous obtenons sont toujours proches de ceux qui correspondraient à l'épaisseur de 2 mg/cm^2 .

On pourrait évaluer des corrections. Mais il est plus expédient de faire des mesures dans des conditions identiques et d'étudier les rapports de ces mesures analogues. En effet soient alors A et B les valeurs « vraies » de deux activités à comparer. On sait que ces effets les modifient dans le même sens d'une valeur sensiblement constante : $n\%$. On a alors théoriquement :

$$\frac{A + n\% A}{B + n\% B} = \frac{A}{B}.$$

Et en tenant compte des variations :

$$\frac{A(1 + (8 \pm 3)\%)}{B(1 + (8 \pm 3)\%)} = \frac{A}{B}(1 \pm 0,06).$$

Correction de « durée de vie ». — L'activité des radio-traceurs décroît avec le temps. Pour C^{14} dont la période $T_{1/2} = 5730$ ans, on calcule qu'il faut 74 ans pour que l'activité baisse d'environ 1% . Ce facteur est donc ici totalement négligeable.

Pour S^{35} , il faut faire des calculs correctifs $T_{1/2} = 87$ jours. Ils sont précis à un peu mieux de $\pm 1\%$.

On construit la courbe $\frac{N}{N_0}$ en $\%$ avec $\frac{N}{N_0} = e^{-\lambda t}$, où t est pris en jours et $\lambda = \frac{0,693}{87}$. Un nomogramme est également utilisable.

C) Traitements chimiques.

Soit à partir des sels radioactifs originaux (Na_2CO_3 , BaCO_3 , Na_2SO_4), soit à partir des groupes retenus dans le verre (CO_3^{2-} , SO_4^{2-}), il faut préparer des échantillons dans les godets d'une manière semblable et reproductible (§ B, b).

La méthode la plus commode, et actuellement la plus étudiée, consiste à faire passer tous les ions CO_3^{2-} , ou SO_4^{2-} dans des précipités de BaCO_3 et BaSO_4 .

a) Obtention de précipités de BaCO_3 ou BaSO_4 à partir de solution de carbonate ou de sulfate.

BaCO_3 . Si la solution est supposée ne contenir que des traces d'ions CO_3^{2-} difficilement précipitables, on dissout du Na_2CO_3 comme « entraîneur ». On verse, selon le pH, 5 à 10 gouttes d'ammoniaque concentrée de façon à obtenir un pH = 10 à 12.

On ajoute alors un volume égal de chlorure d'ammonium NH_4Cl (N) qui favorise la qualité des précipités. On homogénéise soigneusement la solution au moyen d'un agitateur rotatif, pendant cinq minutes.

On fait tomber goutte à goutte une solution de BaCl_2 (N) jusqu'à un léger excès. Pour juger de cet excès, la solution est éclairée par un faisceau lumineux latéral : les grains de précipité formés y sont très visibles. Un chauffage rapide jusqu'à ébullition rassemble le précipité et on ne laisse pas reposer plus de cinq mi-

notes pour éviter les échanges d'ions CO_3^{2-} . On filtre sur un essoreur spécial en acier « Inox » poli à l'intérieur (fig. 9). On rince plusieurs fois à l'eau, puis avec une solution d'alcool-éther. On fait sécher sur le filtre, préalablement taré, dans une caisse en aluminium, sous infrarouge.

On termine le séchage à l'étuve (110°) en atmosphère sèche pendant dix minutes. On pèse, on prépare les godets pour la mesure d'activité : pesées des prises

ESSOREUR (PETIT MODÈLE)

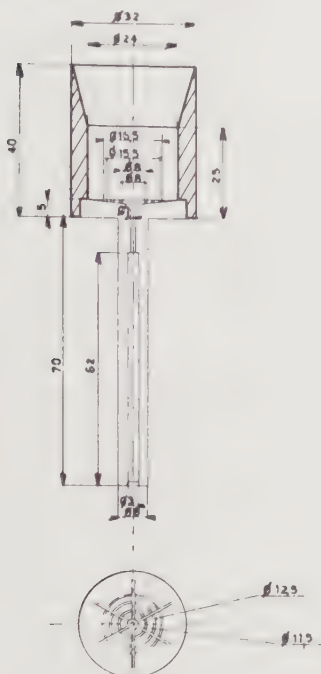


FIG. 9.

d'essai; étalement au fond des godets avec une petite spatule en verre dont la tige a environ 3 mm de diamètre et avec une solution d'alcool-éther; séchage sous infrarouge; pesée de contrôle.

BaSO_4 . La solution est en général faiblement acide. On ajoute 3 gouttes d' H_2SO_4 concentré comme entraîneur. On doit avoir un $\text{pH} = 3$ à 5. Si la solution est trop acide, on réduit l'acidité avec quelques gouttes d'ammoniaque diluée. Si la solution est trop basique on acidifie avec HCl dilué. On ajoute alors un volume égal de chlorure d'ammonium $\text{NH}_4\text{-Cl}$ (N). On homogénéise soigneusement la solution.

On précipite alors, comme précédemment, au BaCl_2 (N); on fait bouillir la solution quelques instants après précipitation pour rassembler le précipité et on procède ensuite de la même façon pour préparer les échantillons de mesure d'activité.

b) Étalonnage pour la détermination des activités initiales.

On prélève 3 à 10 mg de sel radioactif fourni. Un prélèvement trop faible conduit à des erreurs pondérales importantes; un prélèvement trop important coûte très cher et conduit à des activités, après dilution, excessivement fortes, source d'autres erreurs (on est en effet contraint alors d'utiliser des écrans d'aluminium qui présentent des effets propres de back et self-scattering).

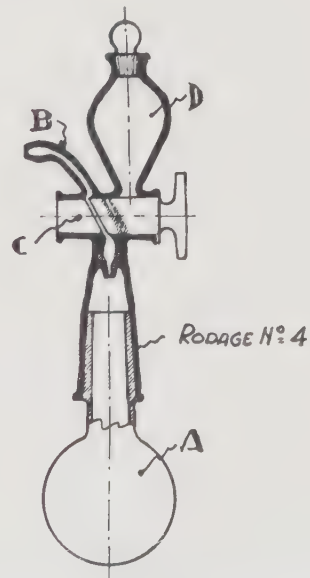
Na_2SO_4 . On pèse la prise d'essai dans un petit bécher (250 cm^3). On ajoute 10 cm^3 d'eau distillée. On dissout ce sel à la chaleur. On ajoute alors 10 cm^3 d'ammoniaque concentrée. On neutralise (avec la phénolphthaleïne comme indicateur) par HCl . On ajoute 4 gouttes d'acide sulfurique concentré. On vérifie qu'on a bien $\text{pH} = 3$ à 5, sinon on corrige comme indiqué au § a. On précipite alors au BaCl_2 (N) comme précédemment.

Na_2CO_3 . On prélève à la seringue la solution de Na_2CO_3 . On sèche complètement sous infrarouge. On pèse, on dilue alors dans l'eau distillée.

On opère comme indiqué au § a pour les solutions de carbonate en prenant soin d'ajouter une quantité suffisante d'entraîneur.

On vérifie sur le filtrat obtenu, par une nouvelle précipitation, que toute l'activité est bien passée dans le premier précipité.

BaCO_3 . Nous avons dû mettre au point un appareil spécial (fig. 10). On pèse la prise d'essai sur une petite feuille de plastique. On l'introduit dans le flacon A. On ferme et fait le vide par la tubulure B. On ferme alors le robinet C. Dans le ballon D on prépare une solution d'eau distillée, plus 5 cm^3 d'acide HCl concentré, plus 3 gouttes de méthylorange. Par le robinet C on



APPAREIL POUR L'ÉTALONNAGE DE BaCO_3^*

FIG. 10.

verse cette solution en A, puis ferme rapidement. BaCO_3 est décomposé totalement. On prépare en D une solution de 10 cm³ d'ammoniaque concentrée et environ 250 g de Na_2CO_3 dissous dans 10 cm³ d'eau distillée. On verse et ferme rapidement par le robinet C. On vérifie à la couleur du liquide que le pH est bien alcalin. Pour condenser tout le CO_2 on introduit le ballon A complètement dans une pâte réfrigérante (neige carbonique + acétone = $T^\circ = -78^\circ\text{C}$). On verse alors un large excès de $\text{BaCl}_2 \cdot \text{N}^\circ$. On laisse revenir à la température ambiante : la précipitation a lieu au fur et à mesure. On agite et laisse reposer. On introduit encore quelques centimètres cubes de BaCl_2 ; le volume de A doit être tel qu'on soit très près de la pression atmosphérique : il n'y a plus succion vers A. On traite ce précipité comme indiqué au § a.

c) *Obtention d'échantillon pour mesure d'activité à partir du verre final.*

On pèse le verre en essai.

On mesure l'activité superficielle du verre après l'essai, en ayant soin de nettoyer (en protégeant la surface de verre) les plaques latérales du microfour (cf. fig. 1) et de les recouvrir d'une couche d'environ 2 mm de paraffine comme écran. Le platine en effet absorbe des gaz, ce qui fausserait la mesure.

Concassage et broyage du verre. — Le verre est cassé avec une pointe en acier inoxydable après avoir rempli le microcreuset d'une solution absorbante (glycérine : 2 cm³ ; potasse : 1 g ; eau distillée : 1 cm³). Ce verre en morceaux et le liquide sont versés dans un bûcher. On rince soigneusement la seule partie intérieure du microcreuset.

On filtre sur filtre taré ; on rince. Le verre est broyé fin, sous absorbeur d'eau potassée, en mortier d'agate. On filtre à nouveau et rince. On conserve le filtrat. On fait sécher le verre broyé sous infrarouge. On pèse et construit la courbe d'autoabsorption comme indiqué au § B. Ce verre possède en moyenne la granulométrie suivante (tableau IX) (moyenne par comptage au microscope de plusieurs verres broyés dans ces conditions) :

TABLEAU IX

Moyenne		Diamètre apparent en μ
$\left. \begin{array}{l} 68\% \\ 83\% \end{array} \right\}$	22 %	20
	24 %	30
	14 %	60
	44 %	100
	9 %	130
	6 %	150
	17 %	entre 150 et 250

On constate que l'activité de la poudre de verre croît lorsque le diamètre des grains diminue jusqu'à un palier où elle reste sensiblement constante ($\approx 2\%$ (granulométrie du tableau IX) et qui correspond à la granulométrie des précipités de BaCO_3 (43), BaSO_4 : soit un diamètre compris entre 2μ et 150μ maximum).

On n'observe en effet sur la surface de verre initial

que l'activité d'une très mince couche, puisque ce rayonnement est totalement absorbé dans une épaisseur de verre de l'ordre de 0,1 mm.

On traite le filtrat de la casse du verre comme une solution alcaline de carbonate ou de sulfate, selon le cas (cf. § C. a). Ce filtrat entraîne, par lavage, une partie de la radioactivité des ions $(\text{C}^{14}\text{O}_3)^{2-}$ (S^{35}O_4)²⁻ du verre. Il faut donc ajouter la valeur mesurée de cette activité à celle du verre broyé (tableau X).

TABLEAU X

Essai avec sulfate marqué.

Poids initial de Na_2SO_4 marqué dans la position (2) 8 mg	Activité initiale $\frac{\text{cpm}}{\text{mg}}$ (d'après étalonnage) (cf. chap. II) $\frac{4,99 \times 10^5 \times 8}{5,3 \text{ mg}} = 753.210 \text{ cpm}$ cpm = coup par minute
Activité encore présente dans le verre (après élaboration). Correction faite de décroissance d'activité de ^{35}S dans le temps Verre broyé = 399.500 cpm	Partie solubilisée (filtrat de la casse du verre) correction faite de décroissance d'activité de ^{35}S 3 935 cpm

Total = 405 435 cpm

Masses moléculaires

$\text{SO}_2 = 80,07$

$\text{Na}_2\text{SO}_4 = 142,17$

S^{35} fixé	405 435
S^{35} initial	753 210
	$- 53,8\%$

Na_2SO_4	SO_2 (masse)	SO_2 (volume pour conditions normales)
Masse initiale = 36 mg $36 \times 53,8\% = 1.368,4$ 1,42 % Na_2SO_4 dans 1 g de verre : 1 368,4 mg	$\text{SO}_2 = 0,5636$ $0,5636 \times 1,42\% = 0,80\%$	22,41 cm ³ 142,07 mg soit 157,7 cm ³ /g Na_2SO_4 $157,7 \times 1,42\% = 2,2 \text{ cm}^3 \text{ g de verre}$

Attaque à l'acide fluorhydrique. — Il était nécessaire de vérifier que l'activité totale calculée à partir du verre en poudre correspondait bien à l'activité mesurée avec les précipités chimiques de BaCO_3 , BaSO_4 . Pour cela, il fallait pouvoir attaquer le verre et précipiter les ions CO_3^{2-} et SO_4^{2-} au sein de précipités analogues aux précédents.

Nous avons ainsi comparé les résultats obtenus avec la poudre de verre elle-même aux résultats obtenus sur les précipités des solutions résultant de l'attaque par HF de la même poudre. Dans les cas où la dispersion de l'atome marqué dans la masse de verre n'est pas homogène, la mesure directe sur la poudre de verre devient très mauvaise. L'attaque par HF permet alors d'obtenir encore des résultats valables.

La poudre de verre pesée est versée dans un récipient cylindrique en luciflex, inerte aux acides. Ce récipient est disposé dans un montage étanche en verre (fig. 11). On y réalise une atmosphère renouvelée en azote en légère dépression. On verse alors 50 cm³ d'acide fluorhydrique ou un volume égal du mélange d'acide fluorhydrique (28 cm³), nitrique (20 cm³)

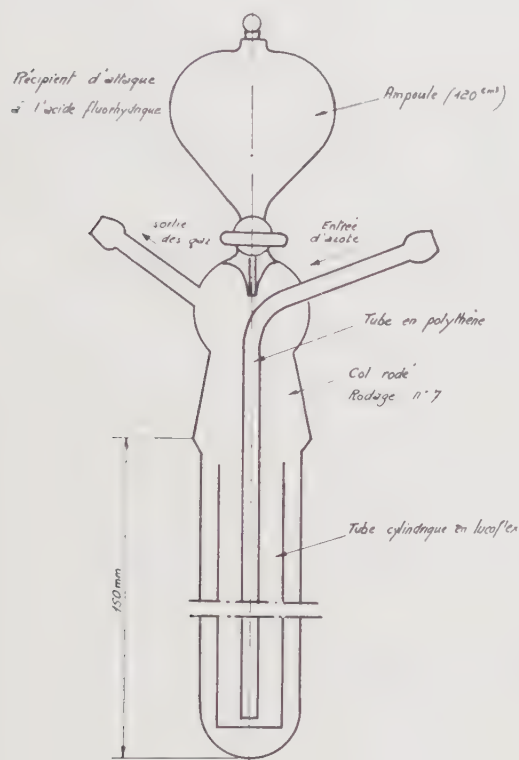


FIG. 11.

et perchlorique (2 cm³). L'azote barbote dans la solution. Le montage précédent est suivi de deux absorbeurs (tubes cylindriques verticaux : h 350 mm ; $\varnothing$ intérieur = 30 mm) contenant une solution de potasse caustique, et d'un réfrigérant à -78°C .

L'attaque dure six heures : elle est complète. S'il reste un résidu, il faut vérifier qu'il ne contient plus d'activité, sinon il faut reprendre l'attaque.

Après rinçage, la solution des absorbeurs est traitée pour obtenir le précipité de BaCO₃ ou BaSO₄.

Pour le CO₂, on constate que tout le CO₂ est passé dans les absorbeurs. Avec le sulfate, la plus grande partie de l'activité est restée dans l'acide fluorhydrique (SO₃ correspond à un « acide fixe »).

On prélève alors sur la solution d'acide fluorhydrique étendue à 250 cm³ une partie aliquote (25 cm³). On précipite (comme au § C, a) au chlorure de baryum à pH = 3 — 5, et mesure l'activité sur cette poudre.

En gros, les résultats coïncident entre les deux séries

de mesure. Dans le cas des élaborations à partir de sels marqués, l'activité retenue est importante, les atomes marqués sont distribués dans le verre d'une manière sensiblement homogène : la correspondance pour CO₂ est de $\pm 3\%$ environ, pour SO₃ de $\pm 7\%$.

Dans ce dernier cas, la différence obtenue entre les échantillons provenant de l'attaque à l'acide fluorhydrique seul et les mesures sur le verre broyé, est le plus souvent par excès et peut atteindre jusqu'à $+15\%$. C'est très probablement un effet de self-scattering. En effet, le magma qui précipite par formation de sels insolubles en présence de l'ion Ba²⁺ comprend :

- du sulfate (dont le sulfate marqué);

des fluorures (CaF₂ n'est soluble qu'à $1,6 \times 10^{-3}$ g/100 g de solution saturée à 18°C et BaF₂ l'est moins encore);

des silicates (l'attaque fluorhydrique du verre donne des chaînes siliciques qui restent en solution et précipitent au baryum).

Ces éléments ($Z_F = 9$, $Z_{Ba} = 14$) ajoutent aux effets de « back et self-scattering » de BaCO₃ et BaSO₄, ce qui doit tendre à donner une mesure par excès. Par contre, l'attaque avec le mélange d'acide fluorhydrique, nitrique et perchlorique donne une meilleure mesure, sans excès systématique.

Dans les cas des essais d'absorption, la correspondance est moins bonne. Pour CO₂ elle varie de $\pm 5\%$ à $\pm 10\%$, selon les essais. Pour SO₃ de $\pm 7\%$ à $\pm 15\%$. L'atome marqué est alors réparti dans le verre de façon moins homogène et l'activité mesurée est en général beaucoup plus faible que précédemment.

Nous avons admis que cette coïncidence justifiait néanmoins la mesure sur le verre broyé lorsque l'homogénéité est suffisante et l'activité assez forte.

Récupération des gaz marqués. — Les gaz marqués sont récupérés par pompage au travers d'absorbeurs (chap. II, § 1, B).

La totalité de la récupération du gaz marqué a été vérifiée. Il est encore possible de précipiter les sels récupérés (carbonates, sulfates) dans les absorbeurs et de retrouver ainsi l'activité totale initiale. Mais la mesure est alors plus longue, et les larges volumes liquides à manipuler entraînent des erreurs au moins égales à celles de la méthode par étalonnage préalable d'une masse déterminée.

D) Erreurs. Reproductibilité.

Il suffit de rassembler ici les indications données dans les paragraphes précédents sur la précision de divers facteurs entrant dans ces mesures de radio-activité.

L'étalonnage préalable introduit une erreur pondérale ($\pm 0,1$ mg sur 3 à 10 mg, soit ± 1 à $\pm 3\%$). Les préparations chimiques de BaCO₃ et BaSO₄ sont reproductibles à $\pm 1\%$. La précision du Geiger varie avec le nombre de coups comptés (40, chap. 5). Un compromis indispensable avec le temps d'essai nous a conduit à compter environ 1 000 coups, ce qui donne avec notre compteur une précision de $\pm 2\%$. Ces

trois erreurs peuvent se sommer par la moyenne quadratique (40, Appendix II); on trouve $\pm 3\%$.

La prise d'essai introduit une erreur pondérale de $\pm 0,2$ à $\pm 1\%$.

La détermination finale cause encore au Geiger une erreur de comptage de $\pm 2\%$.

La mesure par attaque HF semble finalement plus mauvaise que la mesure sur la poudre de verre. Chacune de ces mesures est reproductible à $\pm 2\%$. C'est-à-dire que si l'on prend d'autres échantillons dans la même masse totale, ces échantillons donnent la même mesure à $\pm 2\%$ près. Mais nous avons vu que la « correspondance » entre la mesure sur verre broyé et la mesure par attaque HF est beaucoup moins bonne : elle varie selon les cas, et avec elle la « certitude » du résultat. Il faut donc admettre que nos résultats sont « incertains » pour les « élaborations », de $\pm 2\%$ pour CO_2 , à $\pm 7\%$ pour SO_3 : pour les « absorptions », de $\pm 5\%$ à $\pm 12\%$ environ, selon les essais.

Enfin, il faut tenir compte dans la sommation totale des erreurs dues : à la construction de la courbe d'auto-absorption, aux effets de back et self-scattering, à la correction de décroissance d'activité en fonction du temps.

Le total de toutes ces erreurs dues à l'analyse par radiotraceurs donne une « variation possible maximum » par la moyenne quadratique, variable, de l'ordre de $\pm 6\%$ pour les essais d'élaboration et de $\pm 6\%$ à $\pm 13\%$ pour les essais d'absorption. Et on ne tient alors pas compte de l'incertitude due aux différences entre les résultats sur verre broyé et ceux par attaque HF. Nous préciserons encore ces erreurs lors de l'énoncé des résultats (chap. III et IV).

IV. — Bullage par dépression.

Nous décrirons plus en détail au chapitre V la méthode que nous avons utilisée pour étudier l'aptitude au bullage de nos différents verres étudiés. Elle consiste à observer visuellement le verre fondu et la formation des bulles à température constante (1315°C) lorsque la pression décroît de la pression atmosphérique jusqu'à un vide de l'ordre de 10^{-3} mm de Hg.

F. MAHIEUX.

(A suivre.)

Fin du Chapitre II.

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES GAZ DANS LE VERRE (suite)

par **Francis Mahieux**, Ingénieur-Docteur,
Ingénieur à la Compagnie de Saint-Gobain.

RÉSUMÉ

Dans le chapitre III de son étude l'auteur examine les conditions de fixation de CO_2 - SO_3 par le verre au cours de son élaboration : on constate en fait que la concentration en fin d'élaboration varie peu avec la température et que la teneur maximum en anions CO_3^{2-} et SO_4^{2-} dépend principalement du nombre de cations Na^+ et, à un degré moindre, du nombre des cations Ca^{2+} . En outre, la fixation de SO_4^{2-} et de CO_3^{2-} diminue quand la teneur en silice augmente, ce qui montre déjà que la composition du verre est un facteur dominant.

Le chapitre IV est consacré principalement à l'absorption de CO_2 et SO_3 de l'atmosphère du four

par le verre en fusion : les mouvements dus à la convection et à la tension superficielle jouent ici un rôle prédominant.

Néanmoins les résultats obtenus confirment le fait que, pour des verres courants, l'origine principale des gaz est le mélange vitrifiable lui-même.

Enfin lors de la sursaturation d'un verre en CO_3^{2-} ou SO_4^{2-} , une désorption se produit, qui montre l'existence d'une « teneur d'équilibre » en ces anions, correspondant aux conditions données, et qui peut être atteinte plus ou moins lentement par valeurs supérieures (désorption) ou par valeurs inférieures (absorption).

*
* *

CHAPITRE III

FORMATION DU VERRE FONDU, DISSOCIATION ET DÉSORPTION

Nous avons indiqué précédemment les processus de fusion (chap. II, § 1, B) au cours de l'élaboration des deux verres aux carbonates et des deux verres correspondants lorsqu'ils contiennent du sulfate (tableau V). Il convient d'étudier d'abord les résultats obtenus à partir des matières premières.

- 1) *Conservation dans le verre des anions CO_3^{2-} , SO_4^{2-} provenant des matières premières*
(cf. Chap. II, § 1, B, a)

Nous donnons aux tableaux X (voir Chapitre II, p. 296) et XI le détail de deux calculs de résultats pour Na_2SO_4 et Na_2CO_3 , où les étalonnages correspondants ont été faits avec des masses de 5,3 et 2,5 mg.

Précision : La moyenne quadratique des erreurs et incertitudes sur la régulation des atmosphères, des effets de back et self scattering et de mesure des traceurs entraîne une indétermination de l'ordre de $\pm 7\%$.

Les variations significatives doivent évidemment dépasser cette incertitude, ce qui est pratiquement le cas. D'autre part, pour améliorer les mesures, nous avons fait chaque série d'essais avec la même livraison de sel radioactif. Elles sont ainsi plus certainement comparatives. Il faut néanmoins remarquer qu'ici on ne détermine pas, de façon absolue, la pression partielle du gaz résultant après dissociation des sels, sauf pour SO_3 dont la dissociation démarre tard et se poursuit lentement, alors que la pression est déjà stabilisée.

Les activités lues à la surface, comme il a été indiqué (Chap. II) ne concernent qu'une faible épaisseur de verre (environ 0,1 mm). Elles ne donnent qu'un ordre de grandeur. De même la répartition entre le verre et la partie solubilisée

TABLEAU XI

Essai avec carbonate marqué.

Poids initial de Na_2CO_3 marqué dans la composition (2) 20 mg	Activité initiale (d'après étalonnage) $\frac{287\,600 \times 20}{2,15} = 2,67 \times 10^6 \text{ cpm}$
Activité encore présente dans le verre après élaboration (verre broyé) 1 040 cpm	Activité dans le filtrat de la casse du verre (partie solubilisée) : 590 cpm
Total 1 630 cpm	

Masses moléculaires

 $\text{CO}_2 = 44$ $\text{Na}_2\text{CO}_3 = 106$

$$\frac{C^{14} \text{ fixé}}{C^{14} \text{ initial}} = \frac{1\,630}{2,67 \times 10^6} = 6,10 \times 10^{-4}$$

Na_2CO_3	CO_2 (masse)	CO_2 (volume pour conditions normales)
Masse initiale $\text{Na}_2\text{CO}_3 = 690 \text{ mg}$ $\frac{690 \times 6,1 \times 10^{-4}}{1,374} =$ $307 \times 10^{-3} \text{ mg/g}$ Masse de verre = 1 374 mg	$\frac{\text{CO}_2}{\text{Na}_2\text{CO}_3} = 0,415$ $0,415 \times 307 \times 10^{-3} =$ 127×10^{-3} $127 \times 10^{-3} \text{ mg CO}_2/\text{g}$ de verre	$\frac{22,41 \text{ cm}^3}{106 \text{ mg}} = 0,2114$ $0,2114 \times 306 \times 10^{-3} = 0,065$ soit : 0,06 cm^3/g de verre

dans le filtrat de la casse du verre ne répond pas à une règle rigoureuse.

Pour ces mesures, la correspondance est bonne entre la mesure d'activité sur le verre broyé et la mesure d'activité sur les produits de l'attaque à l'acide fluorhydrique (cf. Chap. II, § C, c). On pourrait donc se contenter de la seule mesure sur le verre broyé, surtout pour les essais avec sulfate marqué où l'activité conservée dans le verre est importante.

Pour deux des essais avec sulfate (donnant respectivement 0,5 % et 0,8 % de SO_3 dans les verres 1 et 2) nous avons vérifié ces concentrations en SO_3 par analyse chimique. Tous ces résultats diffèrent de la valeur moyenne (0,55 % SO_3 et 0,85 % SO_3) de ± 5 % à ± 10 %, ce qui justifie encore la méthode d'analyse par traceur.

2) Critique des résultats - Discussion.

a) Concentration en fin d'élaboration.

$[\text{SO}_3]$ - On constate dans le tableau XII (1^{re} et 3^e colonnes) que le verre le plus riche en silice (75 % SiO_2) fixe, en fin d'élaboration, environ 0,5 % de son poids en SO_3 , et le moins riche en silice (56 à 57 % de SiO_2) environ 0,8 %.

Il est très remarquable que ces résultats soient

assez proches de ceux de Jebsen-Marwedel (37) et de Turner (45) pour des verres de composition voisine, mais d'élaboration certainement assez différente. Cependant si l'on étudie la teneur en SO_3 dès la fin de la vitrification (à la thermo-balance), on constate qu'elle est supérieure à ces résultats; et si l'on prolonge l'affinage pendant un temps assez long (cf : Désorption) qu'elle est au contraire très inférieure. La zone que nous avons étudiée correspond au début de la stabilisation de l'affinage. On peut ainsi penser qu'il s'agit alors pour des verres de même composition, de teneurs en SO_3 à peu près constantes. C'est en effet aussi l'ordre de grandeur des résultats de Dalton, Salmang et Becker, Shadduck et Van Zee (tableau I) obtenus par extraction sous vide (soit 0,4 % à 1,5 % de SO_3 pour des verres sodo-calciques).

Cette remarque va être encore renforcée par le fait suivant : Kordes (47) a étudié la concentration en sulfate de verres sodocalciques fondus entre 1 200° et 1 300° C mêlés à du sulfate; et la concentration de la gale de sulfate flottant à la surface du verre. Ce dernier est donc à saturation. Pour les verres voisins des nôtres, Kordes trouve une teneur en sulfate qui, exprimée en masse % de SO_3 , est de l'ordre de 1 à 2 %. Il semblerait donc qu'il s'agisse d'une teneur maximum analogue à une concentration saturante. De plus, cette coïncidence-ci incite aussi à penser que la forme d'exis-

TABLEAU XII

*Essais avec sulfate de sodium marqué dans les matières premières.
(Concentration en SO₃ en fin d'élaboration.)*

	Composition 1 (dure)		Composition 2 (tendre)
Régime thermique	Montée 1 315° : 13 mn Maintien 1 315° : 70 mn 83 mn	Montée 1 418° : 14 mn Maintien 1 418° : 18 mn 32 mn	Montée 1 315° : 13 mn Maintien 1 315° : 30 mn 43 mn
S ³⁵ retenu S ³⁵ initial	35,1 %	25,5 %	53,8 %
Masse de Na ₂ SO ₄ dans 1 g de verre	8,7 mg/g soit 0,87 %	6,1 mg/g soit 0,6 %	14,2 mg/g soit 1,42 %
Masse de SO ₃ dans 1 g de verre.	4,9 mg/g soit 0,49 %	3,5 mg/g soit 0,35 %	8 mg/g soit 0,8 %
SO ₃ cm ³ (conditions normales) dans 1 g de verre	1,4 cm ³	1 cm ³	2,2 cm ³
Activité en surface Activité totale	0,7 %	1,5 %	1,6 %
Activité dans la poudre de verre	97,5 %	99 %	99,5 %
Activité dans le filtrat de la casse du verre	2,5 %	1 %	0,5 %

TABLEAU XII bis

*Essais avec sulfate de sodium marqué dans la composition
(Désorption à 1 315° C.)
Composition 2.*

Régime ther- mique	Montée 1 315° : 13 mn Maintien 1 315° : 30 mn 43 mn	Montée 1 315° : 13 mn Maintien 1 315° : 167 mn 180 mn	Montée 1 315° : 13 mn Maintien 1 315° : 347 mn 360 mn	Montée 1 315° : 13 mn Maintien 1 315° : 527 mn 540 mn
S ³⁵ retenu S ³⁵ initial ..	53,8 %	5,84 %	7,7 × 10 ⁻³	5,56 × 10 ⁻³
Masse de Na ₂ SO ₄ dans 1g de verre ..	14,2 mg/g soit 1,42 %	1,5 mg/g soit 0,15 %	201 × 10 ⁻³ mg/g soit 0,02 %	146 × 10 ⁻³ mg/g
Masse de SO ₃ dans 1 g de verre	8 mg/g soit 0,8 %	0,85 mg/g soit 0,08 %	113 × 10 ⁻³ mg/g soit 0,01 %	82 × 10 ⁻³ mg/g soit 0,01 %
SO ₃ cm ³ (con- ditions nor- males) dans 1 g de verre	2,2 cm ³	0,2 cm ³	0,03 cm ³	0,02 cm ³
Activ. en surf. Activ. totale	1,6 %	4 %	5 %	2 %
Activité dans la poudre de verre...	99,5 %	91 %	90 %	78 %
Activité dans le filtrat de la casse du verre	0,5 %	9 %	10 %	22 %

tence dans le verre des gaz extraits (SO_3 , SO_2) est l'anion SO_4^{2-} des sels dissous.

De plus, nous avons comparé deux essais d'élaboration (tableau XII, 1^{re} et 2^e colonnes) de la composition 1, à 1 300° jusqu'à 43 minutes et à 1 400° jusqu'à 32 minutes pour obtenir un affinage semblable. Dans le premier cas, le verre retient 0,5 % de son poids de SO_3 , dans le second cas 0,35 % de SO_3 . La variation de la concentration en fin d'élaboration en fonction de la température est faible, vis-à-vis de celle que nous constaterons lors des essais d'absorption. Elle est légèrement décroissante. L'analyse détaillée des mécanismes nous montrera qu'il se produit des compensations.

D'une part, si la vitesse de désorption croît lorsque la température augmente, le temps d'affinage par contre devient plus court et ceci compense cela. D'autre part, nous verrons que la phase liquide vitreuse est plus rapidement abondante à température plus élevée et peut donc dissoudre plus de sel fondu.

CO_2 - Là encore les résultats trouvés par extraction sous vide (0,02 cm³ à 0,06 cm³ de CO_2 dans 1 g de verre) concordent avec les nôtres. La

conclusion relative à la concentration saturante est également valable.

Cette concentration est très inférieure à celle de SO_3 , bien que le seul carbonate de soude libre près de 10 à 30 fois plus (selon les compositions) de molécules de CO_2 que ne le fait le sulfate pour SO_3 . Il semble qu'on puisse parler également de solubilité de Na_2CO_3 dans le verre; et la forme d'existence stable de CO_2 dans le verre est aussi plus vraisemblablement anionique : CO_3^{2-} (20).

La fixation de SO_4^{2-} et CO_3^{2-} diminue lorsque la teneur en silice augmente. La composition du verre est donc un facteur dominant. Elle détermine la nature des éléments et leur organisation (fait structural). Il faut remarquer que le rapport des concentrations en cations des deux verres (tableau XIV) est du même ordre de grandeur que le rapport des teneurs en anions CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , ce qui indique une corrélation :

$$\frac{(\text{concentration en } \text{CO}_3^{2-}/\text{verre 2})}{(\text{concentration en } \text{CO}_3^{2-}/\text{verre 1})} \approx \frac{(\text{concentration en } \text{SO}_4^{2-}/\text{verre 2})}{(\text{concentration en } \text{SO}_4^{2-}/\text{verre 1})} \approx 2 \text{ à } 3$$

(tableaux XII et XIII).

TABLEAU XIII
Essais avec carbonate marqué dans les matières premières
Compositions aux seuls carbonates.

	Carbonate de sodium marqué		Carbonate de baryum marqué	
	Composition 1	Composition 2	Composition 1	Composition 2
Régime thermique	Montée 1 315° : 13 mn Maintien 1 315° : 80 mn 93 mn	Montée 1 315° : 13 mn Maintien 1 315° : 60 mn 73 mn	Montée 1 315° : 13 mn Maintien 1 315° : 80 mn 93 mn	Montée 1 315° : 13 mn Maintien 1 315° : 60 mn 73 mn
C^{14} fixé C^{14} initial ...	$3,8 \times 10^{-4}$	$6,1 \times 10^{-4}$	$1,5 \times 10^{-3}$ Masse initiale $\text{BaCO}_3 = 5 \text{ mg}$	$3,1 \times 10^{-3}$ Masse initiale $\text{BaCO}_3 = 11,4 \text{ mg}$
Masse de Na_2CO_3 ou BaCO_3 dans 1g de verre ..	$104 \times 10^{-3} \text{ mg/g}$ soit 0,01 %	$307 \times 10^{-3} \text{ mg/g}$ soit 0,03 %	$5,1 \times 10^{-3} \text{ mg/g}$ BaCO_3 introduit en très faible proportion	$25,6 \times 10^{-3} \text{ mg/g}$ BaCO_3 introduit en très faible proportion
Masse de CO_2 avec 1 g de verre	$43 \times 10^{-3} \text{ mg/g}$ soit 0,004 %	$127 \times 10^{-3} \text{ mg/g}$ 0,01 %	$1,1 \times 10^{-3} \text{ mg/g}$	$5,7 \times 10^{-3} \text{ cm}^3/\text{g}$
CO_2 cm ³ dans 1 g de verre	0,02 cm ³	0,06 cm ³	$0,6 \times 10^{-3} \text{ cm}^3/\text{g}$	$3 \times 10^{-3} \text{ cm}^3/\text{g}$
Activité/surf. Activité tot.	0,5 %	0,5 %	—	—
Activité dans le verre...	68 %	64 %	—	—
Filtrat de la casse de verre	32 %	36 %	—	—

TABLEAU XIV

Nombre des cations modificateurs de réseau	Composition 1	Composition 2	Rapport Composition 2 Composition 1
Na (%)	10,6	20	1,9
Ca (%).....	3,3	5,3	1,6
(Na + Ca) (%).....	13,9	25,3	1,8

Certains auteurs (37) lient cela au caractère « acide » de SiO_2 ; c'est-à-dire implicitement à son caractère « anionique » (groupe SiO_4^{2-}). Mais comme les anions SO_4^{2-} , CO_3^{2-} sont compensés électriquement par des cations Ca^{2+} ou Na^+ , la corrélation entre ces anions et ces cations « modificateurs de réseau » est plus directe. Il est donc convenable de penser que la teneur maximum en anions CO_3^{2-} , SO_4^{2-} est en relation principalement avec le nombre de cations Na^+ et, à un degré inférieur, avec le nombre de cations Ca^{2+} .

Par ailleurs, des analyses ont montré (tableau I) que les verres à la baryte sont plus riches en CO_2 . D'autre part, ils sembleraient même en absorber (35, Chap. 1, § 3, d).

On pourrait en déduire que la teneur en ions CO_3^{2-} dans le verre croît avec la présence du cation Ba^{2+} . Mais les verres à la baryte ont des propriétés physiques différentes (viscosité plus basse en particulier). Aussi avons-nous cherché à introduire des quantités de BaO , dans les verres sodocalciques étudiés, suffisamment faibles pour qu'elles ne modifient pas notablement les autres propriétés. Nous constatons (tableau XIII) que le « rapport des fixations » en CO_3^{2-} en présence de BaO est de l'ordre de $1,5$ à 3×10^{-3} , alors qu'il n'est que de 4 à 6×10^{-4} pour CO_3^{2-} provenant du carbonate de soude, c'est-à-dire de l'ordre de 5 fois plus petit.

La nature du cation et le nombre des cations seraient donc déterminants pour la fixation maximum des anions CO_3^{2-} et SO_4^{2-} . Tout se passe comme s'il y avait corrélation entre la capacité d'un cation à retenir CO_3^{2-} dans ce verre, et la température T^0 de dissociation des sels correspondants (cf. tableau VIII) : on a $\text{Ba}^{2+} > 2 \text{Na}^+ > \text{Ca}^{2+}$ comme $T^0_{\text{BaCO}_3} > T^0_{\text{Na}_2\text{CO}_3} > T^0_{\text{CaCO}_3}$.

b) Désorption.

On constate (tableau XII bis) que la teneur en SO_3 du verre décroît lentement avec le temps, jusqu'à une « concentration d'équilibre » sur laquelle nous reviendrons.

Pour un temps de désorption de trois heures on constate en effet une surconcentration superficielle (4 % de l'activité totale) qui correspond à cette élimination de SO_3 par la surface. Cette désorption lente fait suite aux dissociations thermiques relativement rapides observées à la thermobalance. Les anions CO_3^{2-} et SO_4^{2-} sont plus stables dans le verre que dans les sels, puisqu'ils existent encore à l'état d'anions stables à des températures où, dans les sels, ils devraient se dissocier. L'inertie du verre (haute viscosité) comme « milieu solvant » et sa cohésion structurale pourraient expliquer ce fait, ainsi que le « retard » et la lenteur des réactions dans le verre.

A première vue, nos résultats paraissent contredire ceux de Shaddock et Van Zee (Chap. 1, § 1); en fait, ils permettent d'interpréter leurs résultats eux-mêmes : en effet, nous montrerons par radiogrammes l'importance des mouvements de convection dans les pellicules minces du verre que nous avons étudiées, cette faible épaisseur facilitant aussi la diffusion. Nous avons choisi un système à très grande vitesse d'échange pour le verre.

Ces auteurs, au contraire, ont étudié des verres extraits de larges masses, où les mouvements de convection ne peuvent fréquemment renouveler la surface et où les chemins de diffusion sont très longs.

Il résulte que dans leurs mesures la teneur initiale maximum en anions SO_4^{2-} , CO_3^{2-} ne change guère tout au long de la fusion, parce que les mécanismes d'échanges sont très lents.

3) Analyse des mécanismes de fixation des anions SO_4^{2-} , CO_3^{2-} lors de l'élaboration.

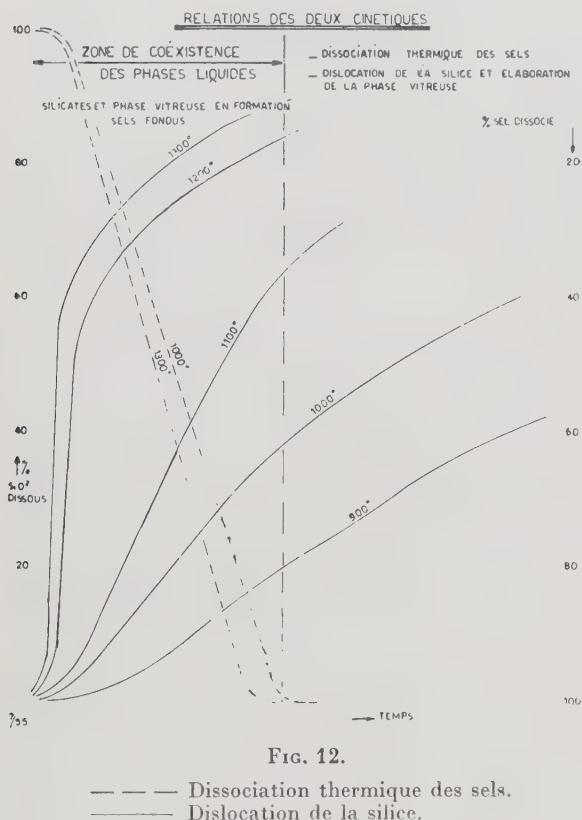
a) Coexistence des phases liquides, solubilité de ces phases entre elles.

Lorsqu'une motte est mise en fusion, à partir de 600° et de la zone de frittage (vers 900°), plusieurs processus se déroulent en même temps.

La dissociation thermique des sels de la composition entraîne un intense dégazage. En même temps

fondent les eutectiques qui accélèrent les mécanismes de vitrification de la silice. Plusieurs phases liquides coexisteront un certain temps : eutectiques en voie de disparition et silicates en formation. Ces phases liquides sont plus ou moins miscibles entre elles.

Les deux processus sont juxtaposés (fig. 12) : dégazage et formation des phases liquides. Nous avons fixé un régime thermique bien déterminé, car de la vitesse de l'un de ces mécanismes par



rapport à l'autre pourrait dépendre le taux de fixation des anions dans le verre par solubilisation réciproque des phases liquides au contact.

b) Dissociation et atmosphère.

Une cause évidente de sursaturation en gaz des phases liquides de silicates formées lors du frittage, est la haute concentration en CO_2 ou SO_3 de l'atmosphère de la poudre due au « balayage gazeux » du dégazage, d'autant plus que les premiers silicates formés, moins riches en silice, fixent mieux les gaz.

D'autre part, la surpression régnant dans la

« cavité initiale », formée du fait du retard thermique centre/couches externes, favorisera encore la fixation.

Ce mécanisme variera aussi avec la forme et les dimensions géométriques des mottes et creusets.

Il est donc patent que, lors de l'élaboration, toutes les conditions concourent, particulièrement dans les tout premiers processus, à favoriser la fixation dans le verre de gaz dégagés et des anions des sels fondus.

La quantité d'eutectique de carbonate en fusion et la quantité de gaz dégagé sont plus grandes dans le cas de la composition 2, que dans celui de la composition 1. L'élaboration favorisera la fixation dans le verre n° 2 par rapport au verre n° 1.

4) Radiogrammes.

On prépare un verre de composition 2, avec sulfate marqué, dans les conditions habituelles (cf. Chap. II).

Mais pour observer la répartition des anions $\text{S}^{35}\text{O}_4^{2-}$ par radiogramme dans une telle fusion, il fallait pouvoir détacher le verre de son creuset, ce qui n'est pas possible avec le platine que le verre « mouille » bien.

Nous avons introduit un creuset en alumine frittée s'adaptant juste aux dimensions intérieures du creuset en platine. On peut alors détacher du creuset en alumine, le petit culot de verre (fig. 13).

Le rayonnement β mou étant à faible énergie, il faut utiliser, pour obtenir des radiogrammes convenables, des plaques spécialement étudiées, très sensibles (par exemple Scientia 67 A 50 de Gevaert, en plaques de $4\frac{1}{2} \times 6$).

On peut considérer la répartition comme globalement homogène puisqu'au Geiger, l'activité par cm^2 est sensiblement égale pour le « dessus », le « fond », les « tranches ».

Toutefois, on peut distinguer des zones plus ou moins marquées. Sur le cliché « fond » on voit des lignes noires : le rayonnement provenant des plages planes est renforcé. De même aux bords, dans la « vue de dessus » on constate un renforcement du rayonnement.

Ce fort renforcement aux bords peut aussi correspondre à un accroissement de la concentration en ions SO_4^{2-} entraînés par les mouvements « tensiodynamiques » (cf. 49) et de convection. Nous allons d'ailleurs encore renforcer cette hypothèse par les radiogrammes d'absorption (Chap. IV).

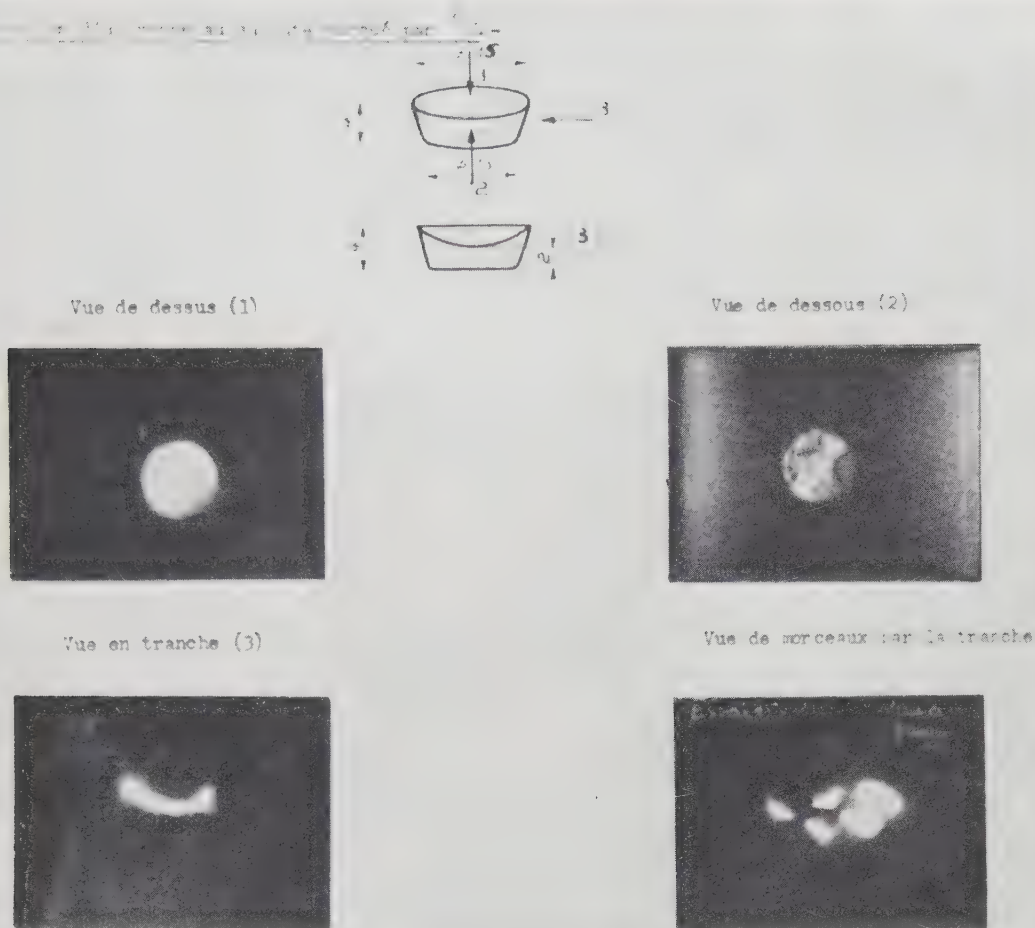


FIG. 13. — Radiogrammes.

CHAPITRE IV

ABSORPTION DE CO_2 ET DE $\text{SO}_3\text{-SO}_2$ DE L'ATMOSPHÈRE DANS LE VERRE FONDU.

ÉQUILIBRE : DÉSORPTION-ABSORPTION

Dans des verres le plus possible exempts initialement d'anions CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , les gaz correspondants CO_2 , SO_3 sont absorbés lorsque ces verres sont portés aux températures de 1 100° à 1 400°, zone thermique de la fusion et de l'affinage.

1) Résultats.

On dépouille les résultats fournis, en appliquant les méthodes expérimentales décrites au chapitre II, comme il est expliqué dans les *tableaux XV et XVI*.

Précision. La moyenne quadratique des erreurs et incertitudes des manipulations en atmosphère

(Chap. II, § 1, B, b), des effets de self et back scattering, de la préparation chimique et du comptage pour les mesures de traceurs (Chap. II, § 3, D) est, comme nous l'avons vu, assez variable.

On ne peut guère attendre mieux que $\pm 8\%$ des essais d'élaboration et que $\pm 8\%$ à $\pm 15\%$ des essais d'absorption.

D'autres méthodes, dans des conditions moins complexes, n'ont pas donné mieux que $\pm 10\%$ et $\pm 15\%$ dans le meilleur cas, pour la solubilité de l'eau dans le quartz et de l'eau dans un silicate.

Notre méthode donne donc une précision du même ordre, déjà un peu meilleure pour certains de nos essais.

La précision des mesures d'activité superficielle du verre n'est pas bonne, car les conditions ne sont pas exactement identiques à celles des mesures servant à totaliser l'activité absorbée. Elles ne donnent qu'un ordre de grandeur pour une partie seulement

TABLEAU XV

Essai en atmosphère marquée (SO_3).

Masse initiale de Na_2SO_3 marqué dans la coupelle secondaire génératrice de SO_3 (pour essai à 1 315°C)	Activité totale initiale (d'après étalonnage)
12 mg	$\frac{3,312 \times 10^6}{(14,3) \text{ mg}} \times 12 \text{ cpm} = 2,78 \times 10^6 \text{ cpm}$
Activité absorbée dans un verre de composition 2 après 3 h à 1 315°C (correction faite de décroissance d'activité dans le temps)	Partie solubilisée (filtrat de la casse du verre). Correction faite de décroissance d'activité dans le temps
13 140 cpm	3 440 cpm
Total = 16 580 cpm	

$$\frac{\text{S}^{35} \text{ fixé}}{\text{S}^{35} \text{ fourni}} = \frac{16\,580}{2\,780\,000} = 5,96 \times 10^{-3}$$

(Cf. tableau X)

Na_2SO_3	SO_3 (masse)	SO_3 (volume) cond. norm.
Masse initiale totale = 36,1 mg $36,1 \times 5,96 \times 10^{-3}$ = 215×10^{-3} rapporté à 1 g de verre : $\frac{172 \times 10^{-3} \text{ mg/g}}{\text{soit : } 0,02 \%}$	$172 \times 10^{-3} \times 0,5636$ $97 \times 10^{-3} \text{ mg/g}$ soit : 0,010 %	$172 \times 10^{-3} \times 0,1577$ $0,028 \text{ cm}^3/\text{g de verre}$ soit : 0,03 cm^3/g

TABLEAU XVI

Essai en atmosphère marquée (CO_2).

Masse initiale de BaCO_3 marqué dans la coupelle secondaire génératrice de CO_2 (essai à 1 212°C)	Activité initiale totale (d'après étalonnage)
15 mg	$\frac{453\,800 \times 15}{4,1} = 1,66 \times 10^6 \text{ cpm}$
Activité dans un verre broyé (après absorption de 3 h à 1 212°C, composition 2) : 1 540 cpm	Activité passée dans le filtrat de la casse du verre : 1 330 cpm
Total : 2 870 cpm	

$$\frac{\text{C}^{14} \text{ fixé}}{\text{C}^{14} \text{ fourni}} = \frac{2\,870}{1,66 \times 10^6} = 1,73 \times 10^{-3}$$

CO_2 masse	CO_2 cm^3 (dans les conditions normales)
Masse totale de BaCO_3 = 217,5 mg Facteur : $\frac{44}{197,4} = 0,2229$ Masse de CO_2 absorbé rapportée à 1 g de verre : $\frac{217,5 \times 0,2229 \times 1,73 \times 10^{-3}}{1,269} = 66,10^{-3}$ Masse de verre : 1 269 mg/g soit : $66 \times 10^{-3} \text{ mg/g}$	Le résultat précédent est multiplié par le facteur : $\frac{22,4 \text{ cm}^3}{44 \text{ mg}} = 0,585$ soit : 0 04 cm^3/g

TABLEAU XVII

*Absorption de SO₃ dans le verre.**Gaz partiellement marqué, titre moléculaire : 0,238 % SO₃**Verre : composition 1. Temps de contact : 3 heures.*

T°	1 212°	1 315°	1 418°
S ³⁵ fixé			
S ³⁵ fourni	$8,70 \times 10^{-4}$	$14,50 \times 10^{-4}$	$4,4 \times 10^{-5}$
Masse de Na ₂ SO ₄ dans 1 g de verre	22×10^{-3} mg/g	35×10^{-3}	1×10^{-3}
Masse de SO ₃ absorbé dans 1 g de verre	12×10^{-3} mg/g	20×10^{-3}	$0,5 \times 10^{-3}$
SO ₃ cm ³ dans 1 g de verre...	3×10^{-3} cm ³ /g	5×10^{-3}	10^{-4}
Activité superficielle	15 %	12 %	12 %
Activité totale			

(0,1 mm) de l'épaisseur où il y a surconcentration en élément radioactif.

La répartition de l'activité entre le verre broyé et le filtrat de la casse du verre est très irrégulière : seul le total est pour nous important. Elle varie avec les essais : le filtrat retient de 10 % à 30 % de l'activité totale sans que la variation ait de signification définie. C'est que cette répartition obéit aussi à des facteurs chimiques incontrôlés : grosseur des grains de verre mis en solution — répartition de l'activité en surface et dans la masse — temps de contact : grains de verre/solution, etc. Un seul cas est nettement significatif : la presque totalité de l'activité absorbée (lors de l'essai à 905° avec CO₂) est passée dans le filtre de la casse du verre : elle est restée fixée dans les zones superficielles.

La longueur des essais, le prix élevé des matières premières ne nous ont permis que quelques con-

trôles de « reproductibilité » : on trouve que les variations correspondent assez bien aux erreurs analysées. Ainsi, par exemple, deux essais avec CO₂ à 1 212° C ont donné les résultats (en masse de CO₂) :

$(70 \pm 7) \times 10^{-3}$ mg/g et $(62 \pm 6) \times 10^{-3}$ mg/g, ce qui donne bien $(66 \pm 6) \times 10^{-3}$ mg/g.

De même pour deux essais avec SO₃ à 1 212°, on a trouvé (en masse de SO₃) : $(299 \pm 30) \times 10^{-3}$ mg/g et $(235 \pm 25) \times 10^{-3}$ mg/g soit : une valeur moyenne : $267 \pm 27) \times 10^{-3}$ mg/g.

La plupart des valeurs présentées sont une moyenne entre deux essais. Il arrive dans ces mesures que la répartition de l'atome marqué dans le verre ne soit pas homogène. Dans ce cas, nous avons préféré la mesure par attaque à HF à la mesure sur verre broyé (Chap. II, § 3, c). (Voir *tableaux XVII-XVIII*.)

TABLEAU XVIII

*Absorption de SO₃ dans le verre.**Gaz partiellement marqué, titre moléculaire : 0,238 % SO₃.**Verre : composition 2.*

T°	1 108°	1 212°		1 315°			1 418°
Temps de contact	3 h	3 h	9 h	3 h	9 h	12 h	3 h
S ³⁵ fixé							
S ³⁵ fourni	$1,04 \times 10^{-2}$	$1,62 \times 10^{-2}$	$1,48 \times 10^{-2}$	$5,96 \times 10^{-3}$	$5,43 \times 10^{-3}$	$6,82 \times 10^{-3}$	$1,46 \times 10^{-3}$
Masse de Na ₂ SO ₄ dans 1 g de verre	313×10^{-3} mg/g soit 0,03 %	473×10^{-3} mg/g soit 0,05 %	435×10^{-3} mg/g soit 0,04 %	172×10^{-3} mg/g soit 0,02 %	155×10^{-3} mg/g soit 0,01 %	195×10^{-3} mg/g —	40×10^{-3} mg/g —
Masse de SO ₃ absorbé dans 1 g de verre ..	176×10^{-3} mg/g soit 0,02 %	267×10^{-3} mg/g soit 0,03 %	246×10^{-3} mg/g soit 0,02 %	97×10^{-3} mg/g soit 0,01 % ⁵	88×10^{-3} mg/g —	110×10^{-3} mg/g —	22×10^{-3} mg/g soit 0,002 %
SO ₃ cm ³ dans 1 g de verre	0,05 cm ³ /g	0,07 cm ³ /g	0,07 cm ³ /g	0,03 cm ³ /g	—	—	0,006 cm ³
Activité superficielle ...	5 %	7 %	3 %	3 %	6 %	5 %	1,5 %
Activité totale							

TABLEAU XIX

Absorption de CO₂ dans le verre.
Gaz partiellement marqué, titre moléculaire : 1 % CO₂.
Verre : composition 2. Temps de contact : 3 heures.

T°.....	905°	1 108°	1 212°	1 315°
C ¹⁴ fixé				
C ¹⁴ fourni	$1,5 \times 10^{-3}$	$2,1 \times 10^{-3}$	$1,7 \times 10^{-3}$	$1,1 \times 10^{-3}$
Masse de CO ₂ dans 1 g de verre	64×10^{-3} mg/g	81×10^{-3} mg/g	66×10^{-3} mg/g	42×10^{-3} mg/g
CO cm ³ dans 1 g de verre	0,04 cm ³ /g	0,05 cm ³ /g	0,04 cm ³ /g	0,02 cm ³ /g
Activité superficielle	17 %	2 %	5 %	3 %
Activité totale				

2) Critique des résultats. Comparaison des deux verres.

SO₃. — Le verre « dur » (composition 1) absorbe beaucoup moins les gaz que le verre « tendre » (composition 2) : environ 20 fois moins à 1 212°; 5 fois moins à 1 315°; 45 fois moins à 1 418°. Cette différence d'absorption varie avec la température. Il apparaît que la fixation du gaz passe par un maximum (vers 1 300° pour la composition 1. et 1 200° pour la composition 2). Ce maximum est déplacé vers les hautes températures lorsque la teneur en silice croît.

CO₂. — En gros CO₂ se comporte comme SO₃. La fixation passe par un maximum entre 1 000° et 1 100° dans le verre de composition 2. Mais ce maximum est assez aplati : la décroissance est ici lente.

Cependant, toutes choses égales d'ailleurs, l'absorption de CO₂ est inférieure à celle de SO₃ à cause de la plus grande stabilité des sulfates. En effet, pour une pression partielle de l'ordre de 5 fois supérieure, l'absorption de CO₂ vers 1 200-1 300° est 2 fois inférieure, puis égale à celle de SO₃. (Voir tableau XIX.)

3) Analyse des mécanismes d'absorption des gaz dans le verre à haute température.

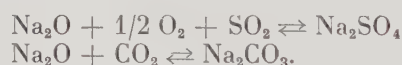
Les faits observés peuvent s'interpréter d'une manière assez claire à partir d'une analyse des mécanismes d'absorption, dont nous vérifierons les hypothèses.

A) Analyse des mécanismes.

On doit évidemment s'attendre à un premier mécanisme superficiel de fixation auquel se superpose la pénétration des gaz fixés dans la masse du verre.

a) *Fixation superficielle.* Aux températures considérées (T° > 900° C) l'adsorption physique à la surface du verre n'entre plus en compte : au-delà de 500°, elle décroît tellement vite qu'on peut la considérer alors comme négligeable. Le mécanisme superficiel serait donc chimique : les gaz seraient fixés au verre en anions SO₄²⁻, CO₃⁻. Williams et Weyl (47) considèrent qu'à haute température (T° > 500° C), la réaction superficielle doit s'écrire : $\text{Na}_2\text{O} + \text{SO}_2 + 1/2 \text{O}_2 \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_4$.

Dès 1 000° en effet (à la surface du verre) 99 % de $\text{SO}_3 \rightarrow \text{SO}_2 + 1/2 \text{O}_2$. Mais lorsqu'on aura dépassé la température de dissociation du sel, il y aura équilibre :



Lorsqu'une température croît, les sels formés sont aussi d'autant plus rapidement dissociés et la dissociation de SO₃ d'autant plus complète. Ces seconds effets l'emportent à température croissante, au-delà du « seuil de dissociation thermique » des sels correspondants (820° pour Na₂CO₃ et 1 150-1 200° pour Na₂SO₄ (cf. tableau VII).

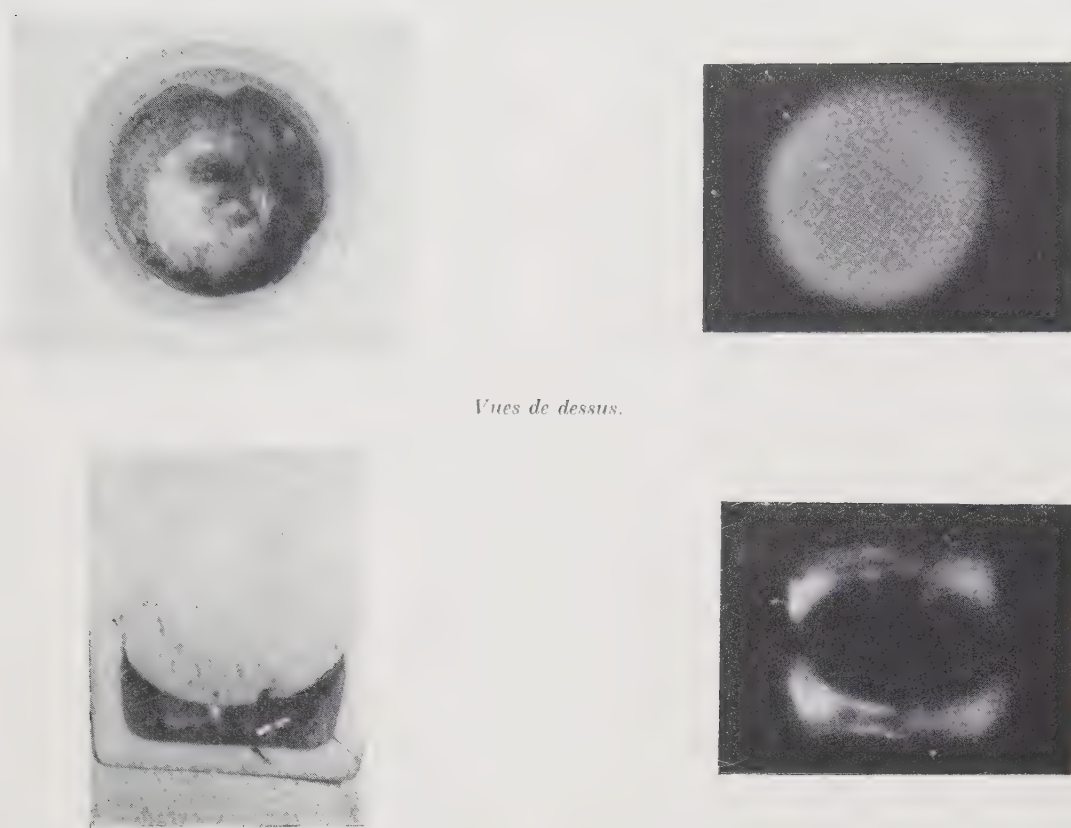
On constate bien (tableaux XVII-XVIII-XIX) qu'avec un certain « retard », la fixation du gaz décroît alors.

On peut également penser que lorsqu'une molécule gazeuse vient heurter la surface du verre en fusion, les anions CO₃²⁻ et SO₄²⁻ s'y forment, électriquement compensés par des cations Na⁺ et Ca²⁺. Ces cations ne s'équilibreraient plus électriquement sur les groupes anioniques (SiO₄²⁻) mais avec des anions SO₄²⁻ ou CO₃²⁻.

L'énergie superficielle tend à être minimum (loi de Gibbs). Les ions alcalins Na⁺ tendent à diffuser vers la surface où ils diminuent l'énergie superficielle.

Graphite

MÉCANISMES D'ABSORPTION.

 SO_2 

Vues de dessus.

Vues des tranches.

FIG. 14. - Radiogrammes.

cielle. Dans les silicates fondus cependant, cet excès de concentration est très faible. Mais les ions Na^+ diffusent vers la surface pour remplacer ceux qui ont été éliminés par volatilisation ou réaction.

Selon Douglas et Izard (48), Williams et Weyl (47), l'équilibre électrique implique aussi une diffusion en ions O^{2-} . Il résulte d'une loi de la diffusion, établie par Nernst, que c'est l'ion lent (ici O^{2-}), qui règle la vitesse globale du groupe Na_2O . Il règle donc la vitesse à laquelle les ions superficiels éliminés pourront être remplacés par d'autres, par diffusion.

b) *Absorption dans la masse.* Ces anions (SO_4^{2-} , CO_3^{2-}) une fois fixés en surface pénètrent dans la masse vitreuse par plusieurs mécanismes, que nous mettrons ultérieurement en évidence par radiogramme.

De même qu'une partie de ces ions s'échange avec l'atmosphère, une autre partie diffuse vers l'intérieur du verre en fusion.

Des mouvements dus aux forces de tension su-

perficielle dont Jebsen-Marwedel a souligné l'importance (31), (49) tendent à renouveler constamment la surface en contact avec l'atmosphère.

Enfin, sans qu'on puisse les distinguer pratiquement des mouvements de capillarité, d'importants mouvements de convection thermique prennent naissance même dans les couches minces de liquides, du fait des gradients thermiques (bords du creuset/centre du verre/surface externe du verre). Ils auront le même effet de renouvellement de la surface et de brassage dans la masse vitreuse des anions absorbés. Comme ces mouvements sont liés aux dimensions et à la forme des fours et creusets, il en résulte que l'absorption des gaz en dépendra également. Ces facteurs géométriques influenceront encore les résultats par la longueur des chemins de diffusion. Ils auront un rôle enfin dans la réaction superficielle en rendant plus ou moins grande la surface d'échange verre/atmosphère. Les dimensions utilisées dans nos essais ont été précisées (fig. 13); elles sont telles qu'on ait une très grande vitesse d'échange.

c) *Mise en évidence par radiogrammes.* Nous avons procédé comme pour les essais de désorption (Chap. III, § 4) avec un verre de composition 2 à 1 200° pour SO_3 et CO_2 . Les radiogrammes sont analogues mais plus nets pour l'essai au SO_3 dont l'activité est plus forte, ce qui réduit le temps de pose et donne de meilleures reproductions.

Les vues de dessus et de dessous ressemblent beaucoup aux radiogrammes de désorption, entre autres : renforcement de l'activité vers les bords (fig. 14). Au Geiger, on peut noter que la face supérieure présente une activité par unité de surface de l'ordre de 10 fois plus grande que le fond : ce qui montre qu'il y a bien un mécanisme divisible en deux phases : 1) fixation superficielle probablement rapide; 2) absorption dans la masse relativement plus lente.

La vue en tranche est tout à fait intéressante. Nous avons pu obtenir des cassures planes, et avons noyé les demi-capsules de verre dans la pâte à modeler, ne laissant juste affleurer que les tranches à observer. Il apparaît nettement quatre plages ellipsoïdales de concentration (fig. 14).

Ces plages coïncident avec les zones tourbillonnaires dues aux mouvements de convection et de

l'activité superficielle est très importante et la totalité de l'activité passe dans le filtrat de la casse du verre. Les mouvements du verre ne sont pas encore assez actifs pour entraîner une absorption convective. Il y a une zone de température à partir de laquelle naissent et s'accroissent les mouvements de flux vitreux, d'où l'absorption. Cette seconde zone est évidemment plus ou moins décalée par rapport au « seuil de dissociation thermique » (Chap. IV, § 3 A, a).

Enfin la vue en tranche montre un fort renforcement de la concentration en SO_3^{2-} vers toutes les interfaces (fig. 14). Ceci peut correspondre à l'abaissement de la tension superficielle du verre dû à la présence de SO_3 (50). L'analyse de ce radiogramme au micro-photomètre dans le sens vertical, permet de préciser que l'épaisseur de verre intéressée par la surconcentration superficielle en SO_3^{2-} , visible sur le radiogramme, est de l'ordre de 0,3 mm.

B) *Analyse des mécanismes. Interprétation des observations.*

a) *Comparaison des deux verres.* Plusieurs effets interfèrent :

1) Effet de tension superficielle. La concentration plus grande en cations alcalins et alcalino-terreux qui caractérise notre verre « tendre » lui donne une tension superficielle (σ) inférieure à celle du verre « dur ».

On trouve par le calcul :

$$\sigma_{\text{verre 1}}^{1300^\circ} = 274 \text{ dyne/cm};$$

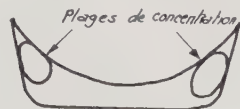
$$\sigma_{\text{verre 2}}^{1300^\circ} = 258 \text{ dyne/cm}.$$

Or on sait que la réactivité superficielle d'un liquide, en réaction avec un gaz, croît lorsque la tension superficielle est plus basse. Ce fait doit favoriser une fixation du gaz plus importante dans notre verre « tendre » que dans notre verre « dur ». Mais on peut douter de l'importance de ce fait puisque les tensions superficielles ne diffèrent que de 5 %.

2) Effet de concentration. La vitesse de réaction superficielle suit la loi d'action des masses. Or nous avons vu que la concentration en Na_2O du verre « tendre » est de l'ordre du double de celle du verre « dur ». La réactivité superficielle du second sera de ce fait très inférieure à celle du premier.

3) Effet de viscosité; mécanismes d'absorption. La vitesse des mécanismes d'absorption par convection et diffusion varie en sens inverse de la viscosité. Ceux-ci favoriseront donc largement l'absorption dans le verre tendre, comme il ressort

Schéma du Radiogramme d'absorption dans le verre de SO_3 de l'atmosphère



Forme des mouvements de convection et de tension superficielle



FIG. 15.

tension superficielle (fig. 15). On le prouve, en mettant un tas de poudre de graphite au centre de la capsule de verre : à la chauffe, cette poudre suit un mouvement analogue avec remontée et concentration vers les bords (fig. 14).

Les mouvements de convection et de tension superficielle apparaissent donc dominants pour l'absorption des gaz dans le verre à haute température.

Ces résultats sont encore corroborés par le fait qu'à 900° le CO_2 absorbé dans le verre est presque uniquement concentré en surface (tableau XIX) :

TABLEAU XX

Absorption de SO₃ dans des verres d'oxydes.
Gaz partiellement marqué, titre moléculaire : 0,238 %.
Temps de contact : 3 heures.

Nature du verre....	B ₂ O ₃	GeO ₂	GeO ₂ affiné sous vide + atmosphère sèche
T°	1 108°	1 212°	1 212°
S ³⁵ fixé S ³⁵ fourni	1,16 × 10 ⁻⁴	1,04 × 10 ⁻²	5,43 × 10 ⁻⁴
Masse de Na ₂ SO ₄ dans 1 g de verre	24 × 10 ⁻³ mg/g	211 × 10 ⁻³ mg/g	10 × 10 ⁻³ mg/g
Masse de SO ₃ absorbé dans 1 g de verre.	14 × 10 ⁻³ mg/g	119 × 10 ⁻³ mg/g	6 × 10 ⁻³ mg/g
SO ₃ cm ³ dans 1 g de verre	0,004 cm ³ /g	0,03 cm ³ /g	0,001 cm ³ /g
Activité superficielle Activité totale	14 %	4 %	8 %
Activité récupérée par rinçage super- ficiel	99 %	—	5 %
Activité totale			

de la comparaison des deux verres aux différentes températures (tableau XXI).

La réaction superficielle a lieu constamment grâce au renouvellement de la surface dû aux mouvements de convection du flux vitreux. *Le processus d'absorption est donc un cumul de tous ces facteurs.*

Le rapport de l'activité superficielle à l'activité totale (dans tout le volume) est plus grand pour le verre « dur » (ordre de 12-15 %) que pour le verre « tendre » (ordre de 1-6 %) : l'absorption dans la masse décroît par rapport à la fixation superficielle, lorsque la teneur en silice croît (tableaux XVII et XVIII).

TABLEAU XXI

Tableau des viscosités η (en poises).

T°	1 200°	1 300°	1 400° par extrapolation
Composition 2	1 460	535	250
Composition 1	80	50	17
η_2/η_1	18	11	15
Absorption dans verre 2 Absorption dans verre 1	20 5		45

Il était intéressant de chercher à vérifier le rôle complexe des cations dans l'absorption de SO₃ et CO₂ par des essais sur des verres d'oxydes. Nous avons étudié à cet effet l'absorption de SO₃ dans B₂O₃ à 1 108° (viscosité $\eta_{1115^\circ} \simeq 35$ poises) et dans GeO₂ (de structure proche de celle de la silice) à 1 212° (cf. tableau XX).

Pour B₂O₃, on constate une faible fixation, uniquement superficielle : un simple lavage rapide de la surface à l'eau tiède emporte toute l'activité.

Pour GeO₂, on constate une importante fixation (cf. tableau XX), mais GeO₂ fixe l'eau de manière très tenace. Dans le but d'éliminer cette eau fixée, on affine ce verre de GeO₂ sous vide à 1 200°. On fait alors un essai ordinaire d'absorption dans ce verre avec une atmosphère séchée en partie préalablement. On constate alors une énorme diminution de l'absorption par rapport à l'essai d'absorption précédent (tableau XX). Tout se passe donc comme si la fixation de SO₃ dans ces oxydes fondus se faisait par l'intermédiaire de H₂O, c'est-à-dire du cation H⁺, selon H₂O + SO₃ = H₂SO₄ où le cation H⁺ jouerait dans le verre un rôle analogue à Na⁺.

b) *Forme générale des courbes d'absorption en fonction de la température (fig. 16).* Aux basses températures, la vitesse de formation du sel à partir des oxydes est lente et l'absorption se fait par diffusion qui est alors faible. Puis, lorsque la température augmente, la vitesse de formation

croît, ainsi que l'absorption par diffusion. L'absorption croît bien plus encore lorsque les mouvements de convection commencent à agir (seuil thermique T_2).

Mais la formation du sel est équilibrée par sa dissociation, croissante avec la température, au-delà du « seuil de dissociation thermique » T_1 du sel.

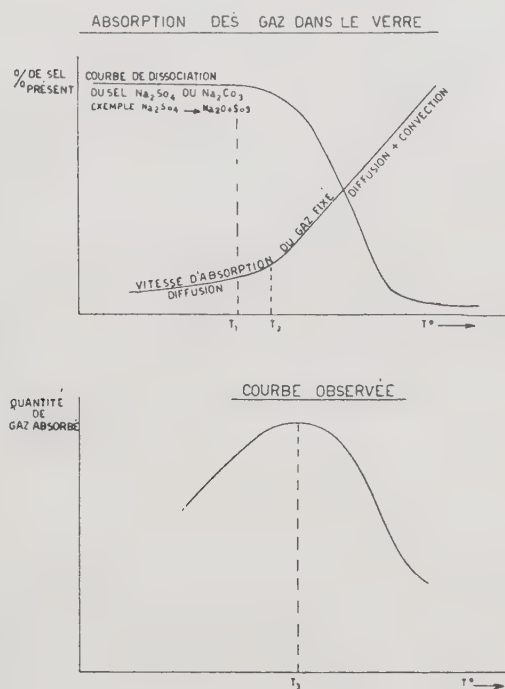


FIG. 16.

Il y a encore concurrence entre les deux processus, et la dissociation l'emporte vers les hautes températures. Il en résulte une courbe passant par un maximum plus ou moins aplati et décalé au-delà de la température de dissociation du sel. Il est normal que ce décalage aille dans le sens des températures croissantes lorsque la teneur en silice croît (donc la viscosité).

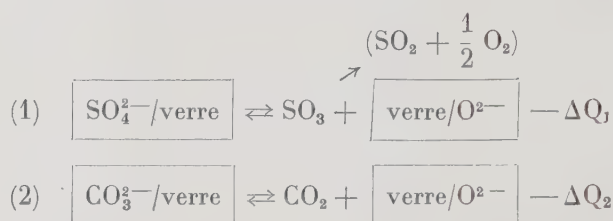
4) Équilibre.

A) Déplacement des équilibres.

Lorsqu'on passe de 3 h à 9 h à $1\,200^\circ$, ou de 8 h à 9 h, puis à 12 h à $1\,300^\circ$, on constate (tableau XVIII) que la quantité de SO_3 absorbée dans un de nos verres reste assez constante; ce qui prouve qu'à ces températures, dans notre système, dès trois heures, on est près de l'équilibre absorption/désorption. La teneur en anions SO_4^{2-} décroît alors, lorsque la température croît de $1\,200$ à $1\,400^\circ$. Même sous cette forme simplement qualitative, quelques conséquences peuvent en être déduites.

Deux études de Jebesen-Marwedel (44) et de Weyl (35) ont abordé l'analyse du caractère d'équilibre chimique des systèmes gaz-verre. C'est l'utilisation du montage donnant une grande vitesse d'échanges gaz/verre qui nous permet de mettre en évidence ce caractère.

On pourrait donc écrire très schématiquement :



Les règles de Le Chatelier sur le déplacement des équilibres donnent les chaleurs de réaction ΔQ_1 et ΔQ_2 positives puisque les équilibres (1) et (2) sont déplacés vers la droite lorsque la température croît. Ceci recoupe les faits, bien connus des praticiens verriers, de formation de bulles (donc de dégagement de gaz) lorsque la température du verre fondu augmente.

De plus, on peut encore poser $\Delta Q_1 > \Delta Q_2$ puisque les sulfates sont toujours beaucoup plus stables que les carbonates correspondant au même oxyde basique.

Conséquences : On peut déduire de ces considérations quelques éléments d'hypothèses pour des faits d'affinage mal expliqués.

On sait pratiquement que le sulfate aide à l'affinage, mais on ignore comment. Par ailleurs, nous avons vu (Chap. III) qu'il introduit une forte teneur en ions SO_4^{2-} dans le verre, susceptible de fournir du gaz. De plus, Salmang et Becker ont montré (Chap. I, § 1-2) qu'en sa présence les autres gaz CO_2 , H_2O , sont retenus dans le verre en plus grande quantité. Ainsi le sulfate augmenterait la teneur du verre en « gaz potentiels », mais réduirait le nombre de bulles présentes. Nous reviendrons plus en détail sur cette apparente contradiction au chapitre V.

Mais, dès à présent, on peut tirer des équilibres (1) et (2) ci-dessus des hypothèses plausibles. Aux températures supérieures à la température de dissociation du sulfate dans le verre, la concentration élevée de celui-ci par rapport au carbonate pourrait faire qu'il se dissociât le plus pour former du gaz aux dépens de CO_3^{2-} . Tant qu'on n'a pas atteint la « concentration d'équilibre » (§ B, suivant) les ions SO_4^{2-} fourniraient plus de gaz que les ions CO_3^{2-} . Ainsi le sulfate tendrait à empêcher le dégagement de CO_2 , ce qui expliquerait le résultat de Salmang et Becker.

D'autre part à une température $T^\circ > 1\,000^\circ \text{C}$, SO_3 est dissocié en $\text{SO}_2 + 1/2 \text{O}_2$. Cette dissociation

provoque un accroissement supplémentaire du volume des bulles (+ $1/2 \text{ O}_2$) qui, plus grosses, s'éliminent plus vite du milieu.

Enfin de $1\,100^\circ$ à $1\,300^\circ$, nous avons vu que la décroissance de la « concentration d'équilibre » est plus rapide pour SO_3 que pour CO_2 : la quantité de SO_4^{2-} pouvant se libérer en gaz est plus grande que celle de CO_3 (*tableaux XVIII et XIX*). Lors d'une montée en température (par exemple par passage, dans un four, de la zone de fusion à celle d'affinage) une bulle formée ne gonflera guère du fait de la désorption de CO_2 . Par contre, la présence d'ions SO_4^{2-} fournit activement du SO_3 . Ce qui activera encore l'élimination de la bulle par gonflement dû à cet afflux de gaz.

Nous contrôlerons lors des essais de bullage (Chap. V) que la formation des bulles se comporte comme si ces hypothèses étaient exactes.

B) *Absorption et désorption. Évolution en fonction du temps à température constante.*

A $1\,315^\circ$, en fin d'affinage, le verre retenant le plus d'anions SO_4^{2-} (composition 2) fixe 0,8 % de SO_3 , alors qu'à $1\,315^\circ$ il n'en absorbe que 0,01 %, soit environ 80 fois moins. Pour CO_2 l'absorption à l'équilibre est plus proche de la saturation : le verre n'en retient (mais pour une pression partielle supérieure) que 3 fois plus.

On peut donc conclure que pour des verres courants, *l'origine principale des gaz est la composition*; d'autant que pour les grands volumes, les mouvements étant très lents, la perte en gaz sera également très lente.

Un verre, sursaturé en SO_4^{2-} ou en CO_3^{2-} , lorsque les matières premières en fournissent, tendra, aux pressions partielles courantes, à en perdre, plus ou

moins lentement selon : sa nature, la température et les caractéristiques géométriques du système qui fixent les mouvements du flux vitreux.

Par contre, un verre exempt initialement (ce n'est jamais le cas dans la pratique courante) ou du moins pauvre en tel ou tel anion (provenant de gaz), tendra, très lentement, à en absorber jusqu'à un palier correspondant à l'équilibre gaz/verre.

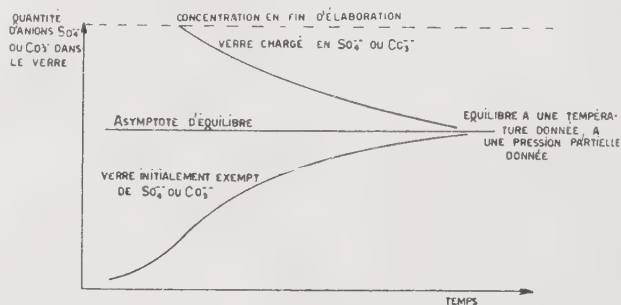


FIG. 17.

Le *tableau XII* montre que, lors de la désorption (essais à $1\,315^\circ\text{C}$), la concentration en ions SO_4^{2-} présents aboutit au palier de concentration de l'absorption (*tableau XVII*) : $(95 \pm 15) \times 10^{-3} \text{ mg SO}_3/\text{g}$ (*fig. 17*). Ce qui démontre l'existence d'une *teneur d'équilibre* en anions SO_4^{2-} , dans des conditions données. Cette teneur d'équilibre peut être atteinte par valeurs supérieures (désorption) ou par valeurs inférieures (absorption).

F. MAHIEUX.

(A suivre.)

Fin du chapitre IV.

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES GAZ DANS LE VERRE (fin)

par **Francis Mahieux**, Ingénieur-Docteur,
Ingénieur à la Compagnie de Saint-Gobain.

RÉSUMÉ

Dans ce cinquième et dernier chapitre, l'auteur, après avoir étudié les rôles dans le « bullage » : de la teneur en anions dissous, de la tension superficielle verre-gaz, de la tension interfaciale verre-platine, des pressions partielles des gaz CO_2 , SO_3 et O_2 , constate qu'il existe, lors de l'élaboration du verre, entre le mouvement des anions SO_4^{2-} , CO_3^{2-} et le mouvement des bulles, un certain parallélisme et non une corrélation directe. Cette corrélation paraît toutefois plus probable aux interfaces où la formation des

bulles dépend dans une certaine mesure de la nature des anions présents, de leur quantité et des autres conditions locales.

Dans sa conclusion d'ensemble, l'auteur, après avoir montré que la forme d'existence la plus probable des anhydrides SO_3 et CO_2 dans le verre est très vraisemblablement anionique : SO_4^{2-} et CO_3^{2-} , signale que la concentration de ces ions, en fin d'élaboration, dépend surtout de la teneur du verre en cations modificateurs du réseau : Na^+ , Ca^{2+} et Ba^{2+} .

*
* *

CHAPITRE V

OBSERVATIONS DU BULLAGE. — CONSÉQUENCES POUR L'INTERPRÉTATION DE L'AFFINAGE

La méthode utilisée consiste à comparer l'« aptitude au bullage » de toute la série de verres que nous avons utilisée. En effet l'analyse critique de la bibliographie et nos observations conduisent à classer la cause ou l'origine de toutes les bulles observées dans le verre en trois rubriques :

1) Les bulles qui furent emprisonnées dans la masse fondue lors de la « fusion primaire » ;

2) Les bulles qui apparaissent dans le verre par élévation de température (par exemple lorsque, le verre étant stabilisé à une certaine température, on passe à une température plus élevée). Leur naissance est alors favorisée dans les zones d'hétérogénéités ;

3) Les bulles qui apparaissent, même à température sensiblement constante, au contact de réfractaires, d'hétérogénéités importantes, ou par réaction chimique génératrice de gaz à des interfaces plus ou moins hétérogènes.

La première cause de bulles sera observée au cours des élaborations. Les deux suivantes seront appréciées par observation du bullage, lorsqu'on applique, dans la cloche où se trouve le micro-four avec son verre à température fixe (1 315°C) une pression décroissante. On lit pour les différents verres la dépression à partir de laquelle le bullage apparaît ou change de forme. On utilise ici un montage précédemment décrit (chap. II, § 1). Il permet l'observation des phénomènes, à chaud, de façon continue. On se sert d'un viseur (grossissement : 5).

Jebsen-Marwedel (44) avait, d'une manière un peu analogue, comparé entre eux quelques verres usuels.

Il faut cependant remarquer que les résultats sont purement comparatifs. Ils permettent de « classer » les uns par rapport aux autres une série de verres quant à leur aptitude à buller, à température constante, à partir d'une certaine pression. Mais la méthode ne donne évidemment pas une « mesure » absolue.

Nous avons utilisé un microcreuset en platine-rhodié à surface intérieure très lisse (fig. 1). On

peut considérer qu'elle constitue une sorte de surface de référence : chimiquement inerte pour le verre et ne produisant pas de bullage continu comme il est parfois observé avec les réfractaires, même à la pression atmosphérique.

I. — Observations.

Nous résumons, dans les *tableaux* XXII-XXIII-XXIV-XXV les observations faites, d'une part à l'élaboration et qui précisent les mécanismes correspondant aux régimes thermiques choisis (*tableau* V, chap. II), d'autre part sur du verre fondu sous pression décroissante.

La dépression se fait pour tous les essais à la vitesse de — 20 mm Hg par minute, jusqu'à 1 mm, puis on passe de 1 mm à 10^{-3} en 10 à 15 mn.

II. — Facteurs et formes du bullage. Analyse comparée des observations.

Un certain nombre des bulles trouvées dans le verre en élaboration proviennent des gaz dégagés par dissociation thermique des matières premières. Une fois le verre stabilisé, à température et pression constante, il n'apparaît plus de bulle. Nous avons étudié à nouveau la formation des bulles par pression décroissante.

A. — Blocage et dégagement des bulles dans un verre en élaboration (*tableau* XXII).

On constate que le dégazage brasse les phases liquides formées de moins en moins vite au fur et à mesure que celles-ci se rassemblent jusqu'à un premier palier où tout le verre est fondu en ayant

TABLEAU XXII

Observations des élaborations des quatre verres.

Temps en minutes	T° C	Composition 1 aux seuls carbonates	Temps en minutes	T° C	Composition 2 aux seuls carbonates
8-9	850-900°	Frittage lent à partir des bords.	8-9	890-900°	Frittage lent à partir des bords.
10	1 000°	Bullage latéral. Au centre la croûte se soulève (large cavité initiale), puis s'affaisse.	10	1 000°	Bullage latéral actif et élimination rapide des bulles. La croûte centrale se soulève, crève, s'affaisse.
12	1 200°	Magma bulleux, opaque.	11	1 100°	
13	1 300°	Des infondus.	12	1 200°	Fusion à peu près totale.
		Le verre devient lentement plus transparent.	13	1 300°	Dégagement continu des nombreuses bulles fixées.
50	»	Le verre est transparent, quelques infondus, nombreuses bulles.	23	»	Affinage en cours : des bulles se détachent du fond, de temps en temps, montent, vont en surface, se collent aux parois, éclatent (env. 1 bulle/1 s).
70	»	L'aspect se maintient constant.	60	»	Évolution plus lente (1 bulle/5 s).
93	»	Il reste 54 très petites bulles au fond et aux bords.	73	»	16 bulles restent collées au fond.
Temps en minutes	T° C	Composition 1 avec sulfate	Temps en minutes	T° C	Composition 2 avec sulfate
9	890-900°	Frittage lent à partir des bords.	9	890-900°	Frittage lent à partir des bords.
10-11	1000-1100°	La « large cavité » gonfle très lentement, puis crève. Il se forme une petite île centrale d'infondus.	10-11	1000-1100°	Bullage latéral très actif, dégagement très rapide des bulles. Mouvements lents de la croûte centrale.
13	1 280°	Lent dégagement constant des bulles bloquées, près des parois.	12	1 200°	Bullage intense dans le verre totalement fondu.
14	1 300°		13	1 300°	Bullage encore rapide.
15	»	Verre transparent, les bulles formées ne bougent plus guère. Bulles en général très petites. Au centre quelques infondus.	15	»	Bullage stoppé. Dégagement lent des bulles.
83	»	Il reste 12 petites bulles stables, au fond et aux bords.	20	»	Le dégagement des bulles est à peu près stoppé.
			43	»	Il ne reste collées au fond que 6 bulles assez grosses.

retenu un certain nombre de bulles. Ensuite le dégagement de celles-ci hors de la masse fondue constitue proprement l'affinage.

Ce processus de blocage des bulles dans la masse fondue procède de faits analogues à la fixation des anions (voir chap. III, § 3, *a*, *b*). Au départ, avant que n'apparaissent les phases liquides, la vitesse de dégazage n'est réglée que par la vitesse de dissociation thermique des sels : le gaz passe dans les interstices de la composition. Lorsque les phases liquides se forment puis se rassemblent, le gaz s'échappe de plus en plus difficilement. Selon la vitesse relative du dégazage par rapport à celle du rassemblement des phases liquides, il pourra en être retenu plus ou moins sous forme de bulles. On observe ainsi en fin de fusion « primaire » que le nombre de bulles existantes et continuant à se former est plus grand dans la composition tendre (dégageant aussi plus de gaz), que dans la composition dure. Mais l'élimination de ces bulles est aussi beaucoup plus rapide; il en résulte qu'en fin d'essai, il s'y trouve moins de bulles.

D'autre part, la viscosité des phases liquides n'est pas constante au cours de la fusion. En gros, la viscosité des eutectiques de carbonates est basse, vis-à-vis de celle du verre. Au fur et à mesure que celui-ci se forme, les phases liquides deviennent plus visqueuses. Ce sera donc surtout à partir du moment où la fonte de verre devient plus visqueuse par la vitrification de la silice que les gaz pourront

moins s'échapper; la large cavité initiale (chap. 4, § 1, B, *a*) a plus de difficulté à crever à l'élaboration du « verre dur » qu'à celle du « verre tendre ».

Il apparaît aussi que la présence de sulfate accélère et favorise d'abord la fusion complète de la silice. De plus, on constate que la présence de sulfate favorise également la naissance, le gonflement, le détachement et l'éclatement des bulles présentes. C'est pourquoi il est un si bon affinant.

B. — Bullage par dépression (tableaux XXIII-XXIV-XXV).

a) Formes du bullage.

On observe à température constante (1 315°C) plusieurs phases dans le bullage au fur et à mesure que la dépression croît. D'abord les bulles présentes gonflent, se détachent des parois où elles sont collées, montent en surface et y éclatent plus ou moins vite : c'est ce que nous avons appelé dans nos tableaux les « mouvements » des bulles pour réduire la description. Ces mouvements, correspondant à une accélération des processus d'affinage, démarrent pour une dépression plus faible lorsque le verre contient des ions SO_4^{2-} . On peut remarquer ici que conformément à la loi de Berthollet (51, Ribaud, p. 57) on tend à déplacer l'équilibre des ions CO_3^{2-} et SO_4^{2-} dans le verre dans le sens de la formation continue des composés volatils éliminés par pompage.

TABLEAU XXIII

Observation à la dépression des compositions aux seuls carbonates ($T^\circ = 1\,315^\circ\text{C}$).

Pression en mm Hg	Composition 1	Pression en mm Hg	Composition 2
500-300	Début et activation des « mouvements lents » des bulles présentes : gonflement; détachement du fond, montée, éclatement (1 bulle/5-6 mn).	580-420	Début des « mouvements » lents des bulles présentes : gonflement, détachement de la paroi, montée, éclatement.
220-200	Lent <i>moussage</i> : toutes les bulles présentes, gonflées se touchent ($d = 1-2$ mm). Elles se détachent difficilement.	140-130	Les « mouvements » sont très accélérés (d moyen des bulles = 2-3 mm) 1 bulle éclate/30 s).
120	Nombre de bulles qui naissent : un peu supérieur au nombre de bulles qui éclatent. Se sont formées deux rangées de bulles latérales.	20-15	Bullage continu (de la naissance à l'éclatement) en bulles moyennes ($d \simeq 3$ mm) (1 bulle/1 s).
70-60	1 bulle crève/2-4 s.		
10	Moussage <i>croît</i> , puis décroît lentement dans tout le verre. 2-3 bulles crèvent/1 s.	1 mm	Bullage continu rapide à grosses bulles, ($d \simeq$ tout le microfour).
1	Moussage lent, croît puis décroît. Bullage continu à grosses bulles ($d \simeq 4$ mm); 1-2 bulles/s.	10^{-3}	“ “
10^{-2}	Léger <i>moussage</i> dans toute la masse du verre (infondus probables).		
5×10^{-3}	Bullage continu.		
10^{-3}	Bullage continu à grosses bulles ($d \simeq 1/2$ creuset); 1 bulle/1-2 s.		

TABLEAU XXIV
Observation à la dépression des compositions avec sulfate ($T^0 = 1\,315^{\circ}\text{C}$).

mm Hg	Composition 1	mm Hg	Composition 2
400-300	Premiers « mouvements » des bulles (cf. <i>tableau XXIII</i>).	400-300	Premiers « mouvements » des bulles (cf. <i>tableau XXII</i>).
125-120	<i>Moussage</i> lent croît, puis décroît.	120-100	Lent bullage. Légère tendance au moussage.
110-100	Lent bullage continu avec une tendance au moussage.	25-15	Lent bullage latéral.
60	Bullage continu : « taux de naissance » des bulles $\simeq$ taux d'éclatement.	3-2	Bullage lent, continu, à grosses bulles : celles-ci entraînent les nombreuses petites bulles qui naissent en même temps.
50	Lent <i>moussage</i> croît, puis décroît en bullage continu très lent.	10-2	Le bullage s'active quand le vide croît.
5×10^{-2}	<i>Moussage</i> croît, puis décroît en bullage actif.	6×10^{-3}	1 bulle naît et éclate/1 s.
10^{-3}	Bullage actif à grosses bulles ($d \simeq 1/3$ creuset).	10^{-3}	1 bulle naît et éclate/1 s.

Le nombre des bulles présentes à un moment donné est le bilan instantané entre le nombre de bulles nées et gonflées en un temps donné (taux de naissance, chap. 1, § 3, *a*) et le nombre de bulles qui disparaissent par éclatement, en ce même temps (taux d'éclatement). A partir d'une certaine dépression, on constate qu'un grand nombre de bulles apparaissent et gonflent rapidement : le verre tend à mousser.

Enfin pour des pressions de l'ordre de 10 à 100 mm Hg selon les cas, on observe un certain « équilibre » entre le nombre de bulles qui appa-

raissent et gonflent et le nombre de celles qui s'éliminent et éclatent : c'est ce que nous avons appelé le bullage continu. A pression décroissante ce bullage continu ne se maintient guère plus d'une à deux minutes. Un phénomène analogue se produit (en général au-dessous de 1 mm à 2 mm de Hg); mais sous la forme de larges bulles, d'ailleurs incomplètes (elles partent de l'angle inférieur du creuset et gagnent une partie ou la totalité de sa surface, sous des formes variées). Cette fois le phénomène peut se prolonger jusqu'à ce que le verre se dévitrifie lorsque la teneur en silice, qui croît par volatilisation de l'oxyde Na_2O , est devenue suffisante.

TABLEAU XXV
Observation à la dépression des compositions au peroxyde ($T^0 = 1\,315^{\circ}\text{C}$).

mm Hg	Composition 1	mm Hg	Composition 2
550-350	Les bulles commencent à gonfler très lentement, parfois une se détache. « Mouvements » très lents, à peine perceptibles. Elles tendent à se rassembler aux bords (gros seur max. des bulles : $d \simeq 1$ mm).	600-400	« Mouvements » très lents des bulles.
150-100	Les mouvements très lents s'accroissent un peu (gros seur max. des bulles : $d \simeq 3$ mm).	300-150	Les « mouvements » des bulles s'accroissent petit à petit.
40	<i>Moussage</i> très lent, surtout par gonflement des bulles présentes, la surface gonfle lentement puis retombe.	60-50	Détachement, montée, éclatement continu des bulles présentes; 1 bulle/5 s. Rapidement, il n'y en a plus au fond.
10	<i>Moussage</i> lent à nouveau, soulèvement, puis de grosses bulles ($d = 3-4$ mm) crèvent la surface qui s'affaisse alors.	2-1	Bullage continu à grosses bulles (1-2 bulles/1 s à $d \simeq 1/3$ creuset).
2-1	Bullage continu (2-1 bulles/1 s) à bulles moyennes ($d \simeq 3$ mm) qui entraînent les petites bulles apparues en même temps. Les mouvements restent lents.	10^{-1}	<i>Moussage</i> dans toute la masse à très petites bulles, puis bullage continu.
10^{-1}	Très lent et faible <i>moussage</i> de petites bulles, puis bullage continu à bulles moyennes (d max. $\simeq 3$ mm).	10^{-3}	Bullage continu, 2-3 grosses bulles ($d = 3-4$ mm) en entraînant plusieurs petites.
10^{-3}	Bullage plus actif à bulles moyennes ($d = 4-5$ mm). Il reste aux parois de nombreuses petites bulles.		

b) *Analyse comparée.*

Dans tous les cas, on constate une tendance au moussage nettement plus affirmée dans les compositions dures que dans les tendres. Ceci s'explique aisément à partir de facteurs vus au chapitre I, § 3, d (36). Un afflux de gaz tendra d'autant plus à former des bulles que le verre est plus visqueux. La formation des bulles dépend des vitesses relatives de la libération du gaz et de la vitesse d'élimination « naturelle » (diffusion, mouvements de convection et désorption superficielle) de ces gaz. On peut en effet faire mousser le verre tendre, si l'on applique brusquement la même dépression pour laquelle, plus lentement, il ne mousse pas. D'autre part, les amorces de bulles (« rigidité » du réseau, infonds imperceptibles, etc.) sont certainement plus nombreuses dans le verre dur. On constate enfin que le bullage est plus rapide et plus libre pour les verres tendres; la viscosité et la tension superficielle sont plus basses.

La comparaison des verres de composition 1 aux seuls carbonates, avec sulfate et au peroxyde montre que le premier a la tendance la plus affirmée au moussage, puis le second et enfin le troisième. La présence de sulfate favorise l'élimination des bulles apparues, mais semble aussi stabiliser les carbonates dans le verre.

Dans le verre avec sulfate, ces bulles naissent nombreuses et elles se détachent encore plus facilement des parois et éclatent plus vite. Dans les verres aux seuls carbonates, la naissance des bulles est moins renouvelée parce qu'elles se détachent difficilement des parois et éclatent avec peine. Pour le verre au peroxyde, la naissance de nouvelles bulles ne démarre que pour une dépression encore plus élevée et leur évolution est plus lente.

La comparaison des verres correspondants de composition 2 souligne les observations précédentes : dans le verre au sulfate, les « mouvements » des bulles démarrent pour une pression moins basse que pour les verres aux carbonates et de même, dans ceux-ci, le phénomène a lieu pour une pression moins basse que dans le verre au peroxyde. Il apparaît que le taux de naissance des bulles est plus grand en présence d'ions SO_4^{4-} , ou d'ions CO_3^{2-} que dans le verre au peroxyde exempt d'ions SO_4^{4-} et CO_3^{2-} .

Dans tous les cas, les bulles observées sont nées à une interface platine/verre ou dans une zone un peu opalescente (composition 1) en présence d'infonds plus ou moins prononcé. Nous n'avons pas atteint le vide correspondant à la formation spontanée de bulles dans toute la masse vitreuse par rupture des chaînes Si-O-Si.

III. — *Discussion.*

a) *Compléments d'interprétations de l'affinage au sulfate.* Les facteurs mis en évidence précédemment se combinent :

1) *Rôle de la teneur en anions dissous.*

La classification des verres obtenus au paragraphe précédent correspond à leur teneur en anions CO_3^{2-} , SO_4^{4-} , etc. : un verre a d'autant plus tendance à former des bulles qu'il contient plus d'anions susceptibles de libérer des gaz. Mais ceci peut être en partie compensé par la plus grande stabilité des sulfates.

Soit un verre élaboré avec les seuls carbonates. Supposons que dans un certain volume de verre tout le CO_3^{2-} retenu fournisse du gaz CO_2 . Pour remplir en gaz à 1 300° sous pression atmosphérique, une cavité vide de la dimension d'une bulle de 1 mm de diamètre, il faudrait drainer dans cette cavité vide tout le CO_3^{2-} contenu dans un volume de verre quatre fois plus grand. Ce qui sera très long, à cause de la lenteur des diffusions. Alors qu'en présence de SO_3 , la saturation en ions CO_3^{2-} , SO_4^{4-} est telle que si tous ces ions fournissaient une molécule de gaz libre, le volume de ce dernier serait, dans les mêmes conditions que précédemment, plusieurs fois supérieur au volume de la cavité vide. C'est-à-dire que les bulles formées dans un verre au sulfate gonfleront et s'élimineront aussi d'autant plus vite. Le verre au peroxyde exempt d'anhydride, ne libère que difficilement des bulles, et celles-ci gonflent lentement.

D'autre part, la conséquence déduite du jeu de l'équilibre SO_3/CO_2 (cf. chap. IV, § 4, A) concourt encore aux mêmes effets : gonflement accéléré des bulles formées, stabilisation des ions CO_3^{2-} lors de la chauffe.

2) *Rôle de la tension superficielle verre/gaz.*

D'autres faits peuvent aussi intervenir, liés à la tension interfaciale verre/gaz. Dietzel a montré (50, cf. chap. IV, § 3, c) que la présence de SO_3 diminuera de manière importante (10 à 20 %) la tension superficielle verre/air. Cette diminution de la tension superficielle doit favoriser le gonflement des bulles dans le verre, et leur éclatement en surface, ce qui correspond aux faits observés.

De plus, certains travaux (chap. I, § 3, d) ont montré que le « taux de naissance » des bulles dans le volume liquide variait avec la tension superficielle liquide/gaz.

3) *Rôle de la tension interfaciale verre/platine.*

Les idées de Weyl et Marboe sur les facteurs de bullage aux interfaces (chap. I, § 3, a, 19) sont

qualitativement assez explicites : lorsque la mouillabilité entre un liquide et une surface croît (la tension interfaciale décroît), il devrait y naître moins de bulles. Certes, cet effet peut être corrigé par la concentration superficielle plus grande en un « gaz potentiel », ce qui tendrait à multiplier les possibilités de bullage par dissociation. Dans le cas du verre fondu à partir du peroxyde l'interface verre/platine a été initialement saturée en oxygène. Ce fait peut concourir aussi à augmenter le « mouillage » du platine par le verre et à réduire

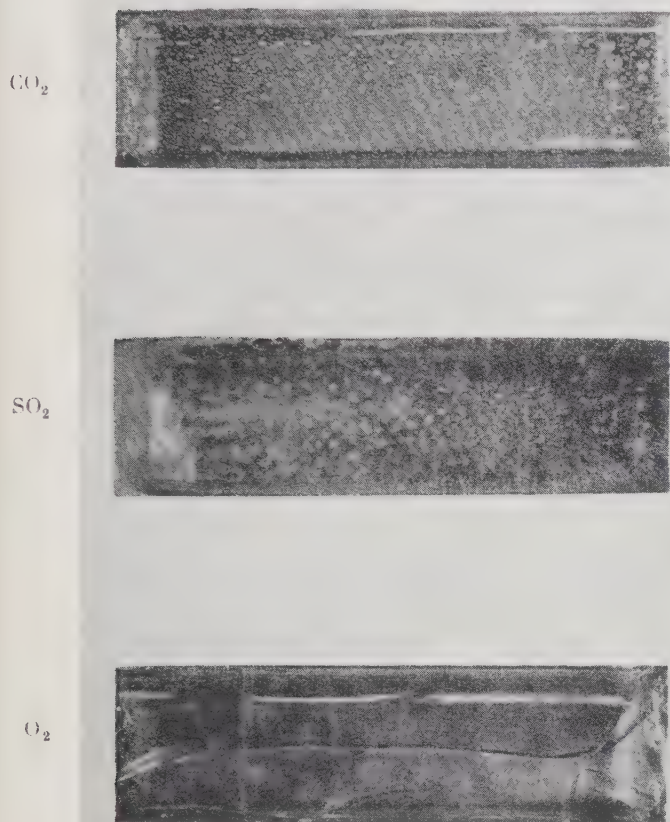


FIG. 18.

initialement tout au moins à cette interface les possibilités de naissance de « noyaux » initiaux susceptibles de se développer en bulles.

En effet, il a été montré (51) que la tension interfaciale verre/platine s'effondrait en atmosphère d'oxygène pur, très probablement du fait de la formation d'une pellicule d'oxyde. Il y aurait ainsi une suite de liaisons chimiques : platine/pellicule d'oxyde/verre.

Si ce fait s'étend au bullage à une telle interface

on pourrait donc étendre au cas du verre fondu les conceptions de Weyl, pour l'eau.

Il pourrait bien en être ainsi (fig. 18). Nous avons porté à 1 200°C pendant 5 mn (temps de montée au palier : 60 mn) trois plaquettes identiques de verre affiné, à surfaces nettoyées, dans la même auge de platine, dans des atmosphères d'oxygène, de gaz carbonique et de gaz sulfuréux. On observe qu'il ne reste pas de bulle en atmosphère d'oxygène, il en reste quelques-unes et la galle de sulfate se forme en atmosphère sulfureuse, il en reste beaucoup en atmosphère de CO₂. Toutefois l'expérience précédente ne permet pas de conclure nettement sur ce point, car la tension interfaciale platine/verre n'est pas le seul facteur.

4) Rôle des pressions partielles.

A une concentration en gaz CO₂, SO₃ ou O₂, correspond une pression partielle. Plus la pression partielle en l'un de ces gaz CO₂, SO₃ est grande dans l'atmosphère du four, moins les ions CO₃²⁻ ou SO₄²⁻ présents dans le verre pourront s'éliminer et moins les bulles de ces gaz tendront à se redissoudre dans le verre. Ceci est conforme aux lois des équilibres que nous avons étudiés précédemment. Il peut donc se faire qu'en atmosphère de CO₂, les bulles de CO₂ s'éliminent moins aisément, de même pour celles de SO₃ en atmosphère de SO₂. Par contre, ces bulles seront entraînées comme les gaz correspondants en atmosphère d'O₂.

b) Sur quelques points secondaires.

Nous avons souvent constaté, au refroidissement, l'éclatement de nombreuses bulles superficielles, très vraisemblablement dû au mouvement de retrait du verre, puisqu'ici la pression partielle des gaz n'est pas modifiée.

Nous avons fréquemment observé qu'un verre affiné à 1 300°, puis refroidi, bullait à nouveau à température croissante (1, § 3, d) dès 1 150-1 200°. Un verre, même affiné, est sursaturé en gaz. Le refroidissement implique un mouvement rapide du réseau vitreux qui peut affecter la stabilité des anions. De plus au réchauffage, des zones pourront encore présenter une certaine rigidité structurale alors que d'autres seront déjà plus fluides (gradients thermiques). Ces discontinuités sont très suffisantes, avec la sursaturation, pour expliquer la possibilité de bullage à nouveau, dès que les mouvements du verre fondu (donc que dès la formation des bulles) redeviennent possibles.

Nous n'avons pas observé de rebullage au refroidissement sauf dans un cas de cristallisation accidentelle du verre au figeage. Ce fait est connu. Mais on peut souligner le rôle des interfaces rigides ou hétérogènes dans la naissance des bulles. Remar-

quons toutefois que la température de rebullage donnée par Tamarin (33) (chap. I, § 3, d) est très proche de la température à laquelle le sulfate commence ou cesse de se dissocier (*tableau VIII*). Dans les verres sodo-calciques du genre verre à vitres, c'est aussi la zone thermique où la viscosité du verre devient assez basse pour permettre des mouvements de liquide; la cristallisation de Na_2SO_4 observée, peut entraîner le dégagement des gaz car la température est alors en deça du maximum de fixation des ions SO_4^{2-} : ils pourront se désorber plus facilement. Il apparaît donc que dans un tel cas, toutes les conditions sont réalisées pour qu'il y ait possibilité de rebullage au refroidissement.

IV. — *Mouvements des anions et des bulles dans le verre.*

Nous avons vu que le « blocage » des bulles et la « conservation » des anions à l'élaboration provenaient des mêmes causes : dégazage et formation de phases liquides, mais qu'ils ne correspondent pas aux mêmes facteurs précis : les uns sont plus « mécaniques », les autres plus « chimiques ».

De même la désorption des anions suit les mouvements de convection et diffusion, comme font les bulles, mais de manière un peu différente.

En gros, il existe entre le mouvement des anions SO_4^{2-} , CO_3^{2-} et le mouvement des bulles un certain parallélisme et non une corrélation directe.

Par contre aux interfaces, la formation des bulles dépend dans une certaine mesure de la nature des anions présents (SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , etc.) de leur quantité et des autres conditions locales. Ici la corrélation serait plus probable bien que les facteurs dominants du bullage (nature de l'interface) laissent à penser que cette corrélation ne peut être quantitative, mais simplement qualitative.

Une remarque souligne ces considérations : la présence de sulfate dans une composition augmente la quantité d'anions présents, mais favorise l'élimination des bulles.

CONCLUSIONS

Nous rassemblons ici les principales conclusions à tirer de cette étude. Les unes concernent la teneur du verre en anhydrides SO_3 et CO_2 , soit que ceux-ci proviennent des matières premières, soit qu'ils proviennent des gaz de l'atmosphère. Les autres concernent les bulles retenues dans le verre lors de l'élaboration et dégagées lorsque le verre fondu est soumis à un vide croissant.

1) Nous exprimons les concentrations en quantité d'anhydrides SO_3 et CO_2 par gramme de verre. Lorsque le verre est élaboré, nous trouvons en fin d'élaboration une teneur élevée en SO_3 et CO_2

dans les deux verres silico-sodo-calciques que nous avons étudiés. Nous avons choisi des conditions bien déterminées d'élaboration. Cependant on remarque que les concentrations que nous avons obtenues sont du même ordre de grandeur que celles trouvées par d'autres chercheurs sur des verres de compositions voisines. On peut donc penser que cette concentration élevée est assez constante, pour une composition donnée du verre.

2) Nous avons constaté, les conditions de nos essais permettant d'obtenir des échanges rapides entre les gaz de l'atmosphère et le verre fondu, que cette teneur élevée en anhydride SO_3 décroissait beaucoup en fonction du temps à température fixe (1 315°C) jusqu'à ce qu'elle atteigne une concentration d'équilibre constante sous la pression partielle créée.

3) D'autre part, nous sommes partis d'un verre initialement exempt d'anhydride. On l'obtient en partant de matières premières n'en libérant pas (Na_2O , CaO , SiO_2) et en affinant sous vide. Nous avons alors constaté sous pression partielle donnée, qu'à chaque température (de 1 200 à 1 400°C) on aboutissait au bout d'un temps suffisant, à une concentration d'équilibre fixe. A partir d'un verre chargé initialement en anhydride, dans des conditions voisines de l'essai précédent en température, pression et concentration, on constate que la concentration d'équilibre est la même. Il existe donc bien un équilibre entre l'absorption dans le verre et l'élimination dans l'atmosphère des anhydrides SO_3 et CO_2 .

4) On observe également que cette concentration d'équilibre décroît, lorsque la température du verre croît (entre 1 200 et 1 400°). On en déduit que lorsque la température augmente, le verre tend à libérer des gaz SO_3 et CO_2 , d'où l'on tire un certain nombre de conséquences qui peuvent servir d'explication à certains faits d'affinage connus des praticiens.

5) Lorsqu'on recherche la quantité d'anhydride absorbé dans le verre en un temps fixe (trois heures lors de nos essais) à températures croissantes (de 900° à 1 400°C), cette concentration en SO_3 et CO_2 passe par un maximum dans un certain domaine de températures. Ce maximum serait dû à deux effets contraires. D'une part, les mécanismes d'absorption s'accroissent lorsque la température croît, surtout lorsque la viscosité du verre devient assez basse pour permettre les mouvements de convection. D'autre part, la fixation superficielle des anhydrides et l'absorption décroissent lorsqu'on dépasse la température de dissociation du sel formé, correspondant à l'anhydride (sulfate ou carbonate).

6) Plusieurs faits conduisent à penser que la

forme d'existence la plus probable des anhydrides SO_3 et CO_2 dans le verre est anionique : SO_4^{2-} et CO_3^{2-} .

1° Les faits d'absorption s'interprètent assez aisément si l'on admet la formation superficielle de sels dissous : sulfate et carbonate; ce qui correspond d'ailleurs à des observations superficielles au microscope faites par d'autres.

2° On constate que la concentration la plus élevée en SO_3 que nous obtenons en fin d'élaboration est du même ordre de grandeur que la concentration maximum en sulfate solubilisé dans un verre fondu, obtenue par d'autres chercheurs.

3° Des considérations théoriques amènent à rejeter l'existence de gaz libre stable dans le verre; or la forme liée la plus simple des anhydrides est anionique. Enfin cette interprétation est conforme aux connaissances qu'on a sur les sels dissous dans les solvants ignés.

7) Nous constatons que celui des deux verres étudiés qui contient le plus d'ions Na^+ et Ca^{2+} retient en fin d'élaboration le plus d'ions SO_4^{2-} et CO_3^{2-} . On est pourtant parti de quantités initiales égales de sulfate dans les deux cas. On en déduit que la concentration en anhydrides en fin d'élaboration, dépend surtout de la teneur du verre en cations « modificateurs de réseau » (Na^+ et Ca^{2+}). Pour les carbonates l'analyse des mécanismes d'élaboration et de dissociation des sels permet de donner plus d'importance à l'influence de Na^+ qu'à celle de Ca^{2+} .

On constate également que la concentration d'équilibre définie précédemment est plus grande dans le verre le plus riche en cations modificateurs de réseau.

Enfin, en introduisant un peu de BaCO_3 marqué dans les matières premières, on observe que l'ion

Ba^{2+} retient encore plus l'ion CO_3^{2-} dans le verre que ne font Na^+ et Ca^{2+} . La nature du cation modificateur de réseau détermine donc, en grande partie, la quantité d'ions CO_3^{2-} retenus dans le verre. La concentration de ce dernier croît avec la nature du cation dans l'ordre : $\text{Ca}^{2+} < \text{Na}^+ < \text{Ba}^{2+}$.

8) Passons maintenant aux conclusions sur la formation des bulles. En fin d'élaboration, une partie des gaz dégagés par dissociation thermique des sels est bloquée dans les phases liquides sous forme de bulles. Il y a une certaine analogie avec la conservation des anions d'origine dans la phase vitreuse formée. Mais il est évident qu'il n'y a pas de corrélation directe entre la concentration en anhydrides d'un verre et le nombre de bulles retenues en fin d'élaboration.

9) Lorsque le vide croît, au-dessus du verre en fusion, nous observons que les bulles gonflent et tendent à s'éliminer : dans ces conditions la loi de Berthollet est vérifiée et l'on déplace l'équilibre des anhydrides dans le verre dans le sens de la formation du gaz.

10) La naissance, le gonflement et le détachement des bulles aux interfaces dont l'une est le verre fondu dépendraient principalement, à température constante et sous vide croissant :

- a) de la nature rigide d'une des faces;
- b) de la quantité d'anhydride disponible dans le verre à proximité de cette interface et de la nature de cet anhydride.

Ces mêmes facteurs existent lors de la formation des bulles à l'interface platine-verre fondu sous pression atmosphérique. Mais alors on montre que la pression partielle des gaz de l'atmosphère et la mouillabilité du platine par le verre fondu ont également une grande importance.

F. MAHIEUX.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) L'affinage, exposé de la Deutsche Glast. Gesells. Symposium de l'U.S.C.V., Paris, 21-23 juin 1955, *Verres et Réfractaires*, 9, 2, p. 82-97, 1955.
- (2) WASHBURN, FOOTITT, BUNTING, Dissolved gases in glass, Univ. of Illinois Eng. Experiment Station, *Bull.*, n° 118, décembre 1920.
- (3) SALMANG, A. BECKER, Gase in Glass, *Glastech. Ber.*, 5, p. 520-537, 1927-1928.
- (4) SALMANG, A. BECKER, Gase in Glass, *Glastech. Ber.*, 6, p. 625-534, 1928-1929.
- (5) SALMANG, A. BECKER, Gase in Glass, *Glastech. Ber.*, 7, p. 241-244, 1929.
- (6) DALTON, Gases in glass, *J. Am. Ceram. Soc.*, 16, p. 425-432, 1933.
- (7) HÄHNER, VOIGT, FINN, Les gaz dans le verre d'optique et autres verres. *J. of Research Bur. Standards*, 19, p. 95-103, juillet 1937.
- (8) SHADDUCK, VAN ZEE, Analysis of gases dissolved in glass and gases present in seeds, *J. Amer. Ceram. Soc.*, p. 69-83, 1941.
- (9) APPEN et POLIAKOVA, Des gaz dans les bulles présentes dans le verre, *L'industrie verrière, U.R.S.S.*, 7, p. 18-21, 1938.
- (10) ENSS, Analyse des Gasinhalte von Gasblasen, *Sprechsaal*, 66, 39, p. 662-666, 1933.
- (11) La teneur en gaz de quelques verres d'optique ou autres, *Glashütte*, 3, p. 40-41, 1939.
- (12) R.K. DAY, How to rid glass of gases, *Ceram. Ind.*, 60, 4, p. 129-130-154, avril 1953.
- (13) SIAVANSKY, KRESTNIKOVA, Méthode d'analyse des gaz dans les bulles de diamètre inférieur à 0,2 mm, *Verre et céramique, U.R.S.S.*, p. 11-15, novembre 1953.
- (14) JEBSEN-MARWEDEL, A. BECKER, Der SO_3 Inhalt des Glases, *Glastech. Ber.*, 8, 3, p. 1-24, 1930.

- (15) W. WEYL. Ueber Reaktionen der Kohlensäure mit Silikaten unter hohen Drucken, *Glastech. Ber.*, 9, p. 641-660, 1931.
- (16) H. MOTTIG, W. WEYL. Das Verhalten glasbildender Oxyde unter hohen Sauerstoffdrucken, *Glastech. Ber.*, 11, p. 67-70, 1933.
- (17) A.J. HARRISSON, Water content and I.R. transmission of simple glasses, *J. Amer. Ceram. Soc.*, 30, p. 363-366, décembre 1, 1947.
- (18) FOEX, Remarques sur la transparence dans l'I.R. de verres de silice préparés au four solaire, en différentes atmosphères, *Bull. Soc. Chim.*, 6, p. 767-768, juin 1954.
- (19) E.C. MARBOE, Gaz evolution from supersaturated liquide, *Eng. News, Amer. Chem. Soc.*, 27, p. 2198-2202, août, 1949.
- (20) E. DARMOIS, Les solutions concentrées, *Secpia Conf.*, 12, cf. p. 8-10, déc. 1952.
- (21) NAUGHTON, A solubility determination of some elemental gases in Pyrex at 1170°C, *J. Appl. Phys.*, 24, p. 499-500, avril 1953.
- (22) CSAKI et DIETZEL, Elektrochemische Messung des Sauerstoffpartialdruckes in Glasschmelzen. Untersuchungen von Oxydationsgleichgewichten, *Glastechn. Ber.*, 18, p. 33-45, 65-69, 1940.
- (23) R.K. DAY, Bubbles in glass, The problem and some approaches to its solution, *The Glass Ind.*, 36, 7, p. 357-361-386, juillet 1955.
- (24) JEBSEN-MARWEDEL, Ursprung und Verhalten von Blasen und Schlieren in ruhender und stromender Glasschmelze, *Glastechn. Ber.*, 11, p. 295, 1933.
- (25) JEBSEN-MARWEDEL, *Glastech. Fabrikat.*, Berlin Springer, cf. 35-37, 58-99, 1936.
- (26) TAKAGI, Theory of the formation of bubbles, *Jour. Appl. Phys.*, 24, 12, p. 1453-1461, déc. 1953.
- (27) PLESSET & ZWICK, The growth of vapor bubbles in superheated liquids, *Jour. Appl. Phys.*, p. 493-495, avril 1954.
- (28) LORD RAYLEIGH, Sur la pression développée dans un liquide lors du retrait d'une cavité sphérique, *Phil. Mag.*, vol. 34, p. 94, août 1917.
- (29) BARRER, *J. Phys. Chem.*, 37, p. 2595, 1932, cf. Physical Properties of Glass, S. Stanworth, *Oxford Glar. Press.*, p. 120-122, 1950.
- (30) GEHLHOFF, KALSING, THOMAS, L'affinage du verre, *Glastech. Ber.*, p. 1-24, 1930.
- (31) JEBSEN-MARWEDEL, La capillarité et la tension superficielle comme propriétés technologiques du verre, *Verres et Silicates industriels*, 10, p. 245-247, 1948; 1, p. 2-4; 2, p. 21-23; 3, p. 48-50; 4, p. 71-75; 5, p. 99-103, 1949.
- (32) PEYCHES, Les courants de convection dans les fours à bassin de verrerie, *Verres et Réfractaires*, p. 3-17, juin 1947; p. 26-37, août 1947.
- (33) TAMARIN, Conditions de formation des bulles « alcalines » dans le verre, *Verre et Céramique*, U.R.S.S., p. 4-8, juillet 1950.
- (34) WARGIN, Dissociation des silicates et affinage des verres, *L'Industrie verrière*, U.R.S.S., 6, p. 15-17, 1938.
- (35) WEYL et PINCUS, Le rôle des gaz dans le verre. L'évolution de CO₂ et les méthodes permettant de suivre les réactions qui se produisent dans le bain, *Glass Ind.*, N. Y., 7, p. 255-258; 9, p. 347-349; 11, p. 417-419; 12, p. 455-456, 1938.
- (36) MOORE-MASON, Investigation of gases evolved during fining of porcelain enamels, *Jour. Amer. Ceram. Soc.*, 36, p. 241-249, août 1953.
- (37) JEBSEN-MARWEDEL, L'influence de la dissolution de SiO₂ sur la teneur en gaz SO₃ dans le verre, *Glastech. Ber.*, p. 325-327, décembre 1939.
- (38) KROEGER-ZIEGLER, Vitesse de réaction dans le système quaternaire Na₂O - CaO - SiO₂ - CO₂, *Glastech. Ber.*, 6, p. 199-212, juillet 1954.
- (39) G. RIBAUD, Traité de pyrométrie optique, IV, *Revue d'Optique théorique et instrumentale*, Paris, cf. p. 34-38; p. 86-87, 1931.
- (40) CALVIN, HEIDELBERGER, REID, YANKWICH, Isotopic Carbon, N.Y., John Wiley & Sons, p. 376, 1949.
- (41) PEYCHES, Quelques applications des traceurs radioactifs aux problèmes verriers, *Silicates Industriels*, 17, 7, p. 241-246, 1953.
- (42) W.F. LIBBY, Measurement of radioactive tracers 14C - 35S - T. *Anal. Chem.*, vol. 19,1, janvier 1947.
- (43) REGIER, Preparation of BaCO₃ for essay of radioactive 14C, *Anal. Chem.*, 21, p. 1020, 1949.
- (44) JEBSEN-MARWEDEL, DINGER, La température d'équilibre de la teneur en gaz de différents verres en fusion comme criterium de l'affinage, *Verres et Réfractaires*, p. 19-25, 1947.
- (45) STANWORTH, TURNER, The effect of small addition of Na₂SO₄ on the reaction in the mixture 6 SiO₂ + Na₂CO₃, *J.S.G.T.*, 21, p. 359-367, 1937.
- (46) KORDES, ZOFELT, PROGER, Les processus de fusion du verre avec Na₂SO₄. I. Immiscibilité à l'état liquide entre silicates de sodium et de calcium et Na₂SO₄, *Anorg. Chem.*, 5-6, p. 255-271, juin 1951.
- (47) WILLIAMS & WEYL, Surface dealkalization of Glassware, *Glass. Ind.*, 26, p. 275, juin 1945.
- (48) DOUGLAS, IZARD, The action of water and SO₂ on glass surfaces, *J.S.G.T.*, vol. 33, 154, p. 289-325, octobre 1949.
- (49) JEBSEN-MARWEDEL, Les associations « dynactives » de liquides, *Koll. Zstchr.*, vol. 137, 2-3, p. 118-120.
- (50) DIETZEL, WEGNER, Influence de SO₃ sur la tension superficielle du verre. III^e Congrès international du verre, Venise, p. 354, 29 juin-juillet 1953.
- (51) C. RIBAUD, Les hautes températures, F. Alcan, 1939.
- (52) ELLIPSON, TAYLOR, Surface properties of fused salts and glasses (1) Sessile drop method for determining tensile strength and density of viscous liquids at high T^o, *J. Amer. Ceram. Soc.*, vol. 17, p. 193-205, 1938.

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté :

Effets des radiations nucléaires sur le verre.

Vu et approuvé
Paris le 9 février 1956
Le Doyen de la Faculté des Sciences
J. PERES

Vu
et permis d'imprimer
Le Recteur de l'Académie de Paris

J. Sarrai Ch.

